BAND 92 JULI 1940 Postverlagsort Dresden HEFT 1

LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Chemischen Institut der Universität Laibach (Jugoslawien).

Samec, M. (Laibach, Jugoslawien), Die kolloidchemischen und physikochemischen Eigenschaften der Stärkelösungen als Wegweiser organischer Strukturforschung (mit 8 Abb.) 1

Aus dem Institut für Anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F., und **E. Herrmann** (Prag), Zur Kenntnis der Vorgänge, welche in einem Kaolin bei allmählich ansteigender Erhitzung in Gegenwart von Luft und anderen Fremdgasen stattfinden. (Über Reaktionen fester Stoffe, 122. Mitt.) (mit 9 Abb.) 9

Aus dem Physikalisch-chemischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule München.

Ecker, H. (München), Das Absorptionsspektrum von reversiblen Polymerisaten aus Chinolinfarbstoffen (mit 34 Abb.) 35

Aus dem Biochemischen Institut der Universität Stockholm (Schweden).

Dahl, Olle (Stockholm, Schweden), Ein Elektrodialyse-Elektrophorese-Apparat für präparative kolloidchemische Zwecke (mit 6 Abb.) 70

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Forschungsstelle des Vierjahresplanes an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Wachholtz, F., und **A. Franceson** (Berlin), Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern. I. (mit 25 Abb.) 75

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Angelescu, E. (Bukarest, Rumänien), Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide. I. Allgemeine Betrachtungen 94

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Angelescu, E., und **A. Woinarosky** (Bukarest, Rumänien), Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad der lyophilen Kolloide. II. Die Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stereatlösungen in Gegenwart von ortho-Kresol (mit 4 Abb.) 99

Aus dem Laboratorium für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Elöd, E., und **G. Schmitt** (Karlsruhe), Über die Quellung von Zellulosehydraten in Gegenwart von Proteinsubstanzen (mit 9 Abb.) 105

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul-Dresden.

Müller, R. (Radebeul), Zur Geschichte der therapeutischen Kolloidchemie, insbesondere des kolloiden Silbers 113

Referate:

I. Grenzschichtforschung 115
II. Film- und Fadenforschung 115
III. Kolloidforschung 116
IV. Methoden, Apparate und Analyse 116
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 117
VI. Biochemie und Medizin 117
VII. Technische Kolloidforschung 119

Bücherbesprechungen:

Houwink, R., Eindhoven, Chemie und Technologie der Kunststoffe 125

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Wachholtz, F., und A. Franceson, Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern. II.

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua. IV. Zur Piezometrie der inneren Reibung.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung. III.

Ekwall, P., Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen, III.

Hudemann, S., Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen.

Rebek, M., Nachweis saurer Gruppen in der nativen Zellulose durch Salzbildung m. Kristallviolettbase.

Böning, P., Zur Theorie der Isolierstoffe.

Lottermoser, A., R. Schmied und Peh-Chuan Chü, Versuche zur Verolung einiger Chromsalze.

Katheder, F., Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-cyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-cyanen, I. u. II.

Lüppo-Cramer, H., Entwicklungs-Beschleunigungen.

Turkiewicz, N., Die Oberflächenaktivität einiger Natriumsulfonatlösungen und die chemische Konstitution des Kohlenwasserstoffrestes.

Kruyt, H. R., und H. L. van Nouhuys, Das Silbersol.

Pfeiffer, H., Über Strömungsdoppelbrechung und -doppelbeugung von Herapathit-Suspensionen.

Kauffmann, H., Über die Gültigkeit der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen. I. u. II.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. III.

Küntzel, A., u. Doehner, Über die Herstellung von Fasern aus Kasein.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

669918
5856-33 QD549 K92 v.92-93

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

92. Band Juli 1940 Heft 1

Die kolloidchemischen und physikochemischen Eigenschaften der Stärkelösungen als Wegweiser organischer Strukturforschung.

Von M. Samec (Laibach, Jugoslawien).[1]) (Eingegangen am 20. Mai 1940)

Im ersten Dezenium dieses Jahrhunderts ist man allmählich zu der Erkenntnis gekommen, daß die klassischen Methoden der organischen Chemie zur Erforschung der komplizierten organischen Naturstoffe nicht ausreichen. Man hat nach neuen Arbeitsmethoden gesucht, welche bei einer besonderen Empfindlichkeit charakteristische Merkmale dieser Naturstoffe zu verfolgen ermöglichten, um so über Veränderungen der Hochmolekularen auch in jenen Fällen Kunde zu geben, in welchen die organisch-chemischen Methoden versagten.

In den nachfolgenden Ausführungen soll an zwei Beispielen aus der Stärkeforschung ein solcher Arbeitsgang und sein Ergebnis dargelegt werden.

I. Die Rolle des Phosphors in der Stärke.

Wird ein — klumpenfrei bereiteter — Kleister von Kartoffelstärke nach erfolgter Verkleisterung weiter erhitzt, so beobachtet man, daß die Viskosität desselben zunächst ansteigt, um dann allmählich abzusinken (Fig. 1).

Fig. 1. Änderung der Viskosität beim Erhitzen eines Kartoffelstärke-Kleisters.

Im Anfang dieser Zustandsänderung handelt es sich um eine zunehmende Hydratation der hochgequollenen Reste der Stärkekörner: es bildet sich ein kolloides System aus, welches aus Gallertteilchen besteht, die in einem Sol verteilt sind. Allmählich fließen die Gallertteilchen in ein anscheinend einheitliches Sol zusammen, welches jedoch noch durch eine starke Strukturviskosität ausgezeichnet ist. Setzt man das Erhitzen fort — natürlich unter Beachtung aller denkbarer Vorsichtsmaßregeln, wie Ausschluß der Luft, streng neutrale Reaktion der Lösung, Ausschluß einer Reaktionsmöglichkeit der Stärke mit dem Gefäßmaterial — so wird die auch jetzt noch ablaufende Viskositätsabnahme von einigen anderen Eigenschaftsänderungen begleitet. Fig. 2 zeigt, daß symbat mit der Viskositätsabnahme die Fällbarkeit durch Alkohol abnimmt, die elektrische Leitfähigkeit ansteigt und die in bestimmten Zeiten elektrisch überführbare Substanzmenge abnimmt.

Um für den hierdurch angedeuteten Entladungsvorgang eine Erklärung zu finden, griffen wir die älteren Beobachtungen von Wolff und Fernbach, Malfitano sowie Fouard auf, denen zufolge unter den in der Kartoffelstärke anwesenden Aschenstoffen die Phosphate besonders schwer zu entfernen sind, und nahmen an, daß beim Druckkochen die aus der Stärkesubstanz und aus Phosphaten bestehenden kolloiden Teilchen zerstört werden; die irgendwie „frei" gewordenen Phosphate wären für den Anstieg der Leitfähigkeit verantwortlich; man müßte sie aber dann auch in einem mit steigender Erhitzungsdauer zunehmenden Ausmaße aus dem Stärkesol entfernen können. Durch Phosphorbestimmungen in verschieden lange gekoch-

[1]) Nach einem Vortrag, gehalten auf Einladung der chemischen Gesellschaften in Leipzig, Heidelberg und Berlin.

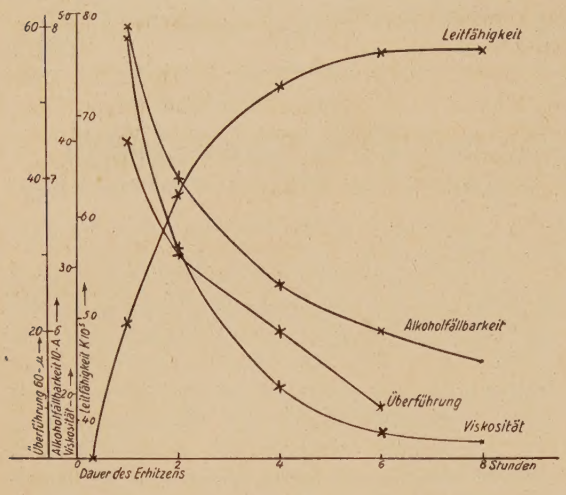


Fig. 2. Änderung einiger Eigenschaften der Kartoffelstärkelösungen beim Druckkochen (120°).

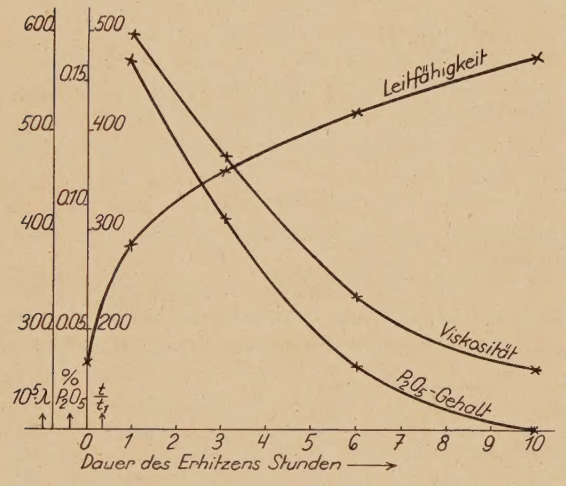


Fig. 3. Phosphorgehalt und Viskosität verschieden lange erhitzter und extrem dialysierter Lösungen von Kartoffelstärke.

ten und extrem dialysierten Stärkelösungen wurde dieser Gedanke bestätigt (Fig. 3).

Kinetische Beobachtungen über den Verlauf der Phosphor-Abspaltung, die Resistenz der Phosphorsäure in der nicht unter Druck gekochten Kartoffelstärke und viele andere Tatsachen legten es nahe, an eine ester-artige Bindung zwischen dem Stärkepolysaccharid und der Phosphorsäure zu denken.

Von diesem Gesichtspunkte aus war vor allem die Frage zu beantworten, ob die doch immerhin in sehr geringer relativer Menge anwesende Phosphorsäure mit der ganzen Substanz des Stärkekornes in Beziehung steht oder nur mit einem Teile derselben. Da wir die hypothetische Amylophosphorsäure nicht nur für die charakteristischen elektrochemischen Merkmale verantwortlich machten, sondern ihr wegen einer erhöhten Hydratation ionischer Atomgruppen auch einen wesentlichen Einfluß auf die hohe innere Reibung, beziehungsweise auf das Kleisterbildungsvermögen zuschrieben, hätte man diesen Polysaccharid-Phosphorsäure-Paarling in der von L. Maquenne als Amylopektin bezeichneten, doch von ihm nicht isolierten Stärkefraktion zu suchen. Phosphorbestimmungen in Stärkefraktionen, welche im Anschluß an C. Tanret oder an Z. Gruzewska erhalten wurden, waren ermunternd, wenn auch sie noch zu keinem völlig zufriedenstellenden Resultat geführt haben. Erst die Fraktionierung der Kartoffelstärkelösungen durch Elektrodekantation gab ein eindeutiges Resultat. Unter Druck bereitete Stärkelösungen trennen sich nämlich bei der Elektrodialyse in eine Solphase, welche leicht beweglich und fast durchsichtig ist und in eine gallertige bis schleimige mehr oder weniger klare Gelphase. Je länger die Lösung gekocht wird, ein desto größerer Anteil der Stärkesubstanz tritt in Solform auf; geht man von einer $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzten Stärkelösung aus, erhält man etwa 17 bis 20 Proz. der Substanz als Sol und 83 bis 80 Proz. als Gel. Während das erstere phosphorfrei ist, ist das Gel durch einen — übrigens sehr konstanten — Phosphorgehalt ausgezeichnet. Dieser beträgt 0,17 Proz. P_2O_5 oder 0,07 Proz. P oder 1 Grammatom Phosphor je 40000 Gramm Polysaccharid. Man wird verstehen, daß namentlich die auf organischem Gebiet arbeitenden Fachkollegen schwer zu gewinnen waren, diesen minimalen Mengen eines Begleitelementes so wesentliche Einflüsse auf die Eigenschaften eines hochmolekularen Stoffes zuzugestehen, wie es bei der Stärke der Fall zu sein schien.

Da bei der Elektrodialyse nicht nur Begleitelektrolyte aus der kolloiden Lösung entfernt werden, sondern auch die mit dem Kolloidteilchen in Beziehung stehenden „Gegenionen" gegen das H-Ion ausgetauscht werden, stellt das elektrodialytisch erhaltene Gel — wollen wir es Amylopektin nennen — die kationenfreie Amylophosphorsäure dar. Bei elektrometrischen Titrationen mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode zeigte nun diese Substanz Titrationskurven, welche der bekannten Titrationskurve der o-Phosphorsäure sehr ähnlich sind und vor allem gewisse Diskontinuitäten im p_H-Verlauf bei steigender Laugemenge aufweisen (Fig. 4).

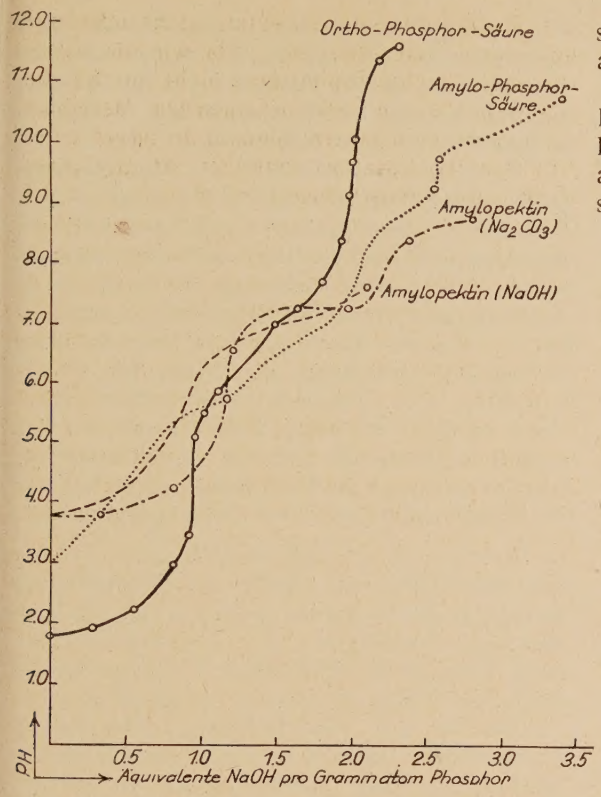


Fig. 4. Titrationskurven der Amylophosphorsäure.

Die Kationen, mit welchen die Amylophosphorsäure abgesättigt ist, sind interessanterweise auch von Einfluß auf die Eigenschaften der Kartoffelstärke. H. Tryller hat gezeigt, daß die gefürchtete Schwimmigkeit, aber auch der Geschmack der Kartoffelstärke durch die Kationen beeinflußt wird. Kalkstärken schmecken kreideartig, Magnesiumstärke mild, Ammoniakstärke prickelnd und die Kalium- beziehungsweise Natriumstärke erinnert an Weizenstärke.

Die weitere Forschung hatte nun zwei Fragen zu lösen: 1. es war festzustellen, ob die Phosphorsäure auch auf anderen Wegen aus der Kartoffelstärke abzuspalten ist und 2. ob es möglich ist, phosphorhaltige Abbauprodukte dieser Stärke zu gewinnen.

Da wir von der Ester-Hypothese ausgingen, war es naheliegend, die Wirksamkeit von Phosphatasen zu überprüfen. Wir konnten schon vor langer Zeit beobachten, daß es mit Extrakten aus Glyzina hispida, gemahlener Hefe aus Muskel oder aus Femur tatsächlich gelingt, einen großen Teil oder die ganze in der Kartoffelstärke anwesende Phosphorsäure in anorganische Form zu bringen. Die damaligen Phosphatasepräparate waren allerdings nicht frei von Amylasen, und so konnte nichts über den organischen Paarling ausgesagt werden.

Später haben Waldschmidt-Leitz und K. Meyer aus Gerstenextrakt eine amylasefreie Phosphatase erhalten, welche ohne wesentliche amylolytische Wirkung die Kartoffel-Phosphorsäure rasch abspaltet (Fig. 5).

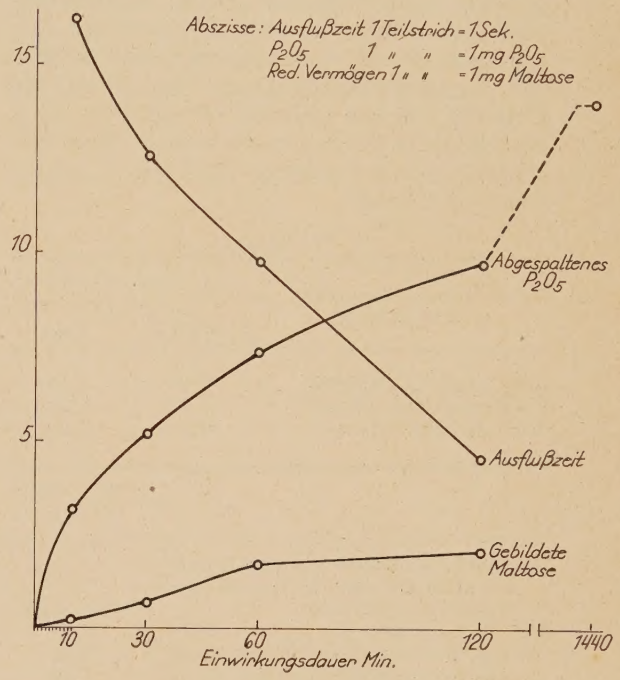


Fig. 5. Enzymatische Abspaltung der Phosphorsäure aus Kartoffelstärke.

Von ähnlicher Wirkung war auch Nierenphosphatase. In der letzten Zeit haben wir aus Kaninchenhirn ein Phosphatasepräparat erhalten, bei dessen Wirkung gar kein Anstieg des Reduktionsvermögens mehr beobachtet wird und welches auch nach dem Wysmann'schen Diffusionsversuch frei von jeglicher Amylase ist.

Diese Beobachtungen bilden verständlicherweise eine starke Stütze der Ester-Theorie.

Die Gewinnung phosphorhaltiger Bruchstücke der Stärke war leichter. Unterbricht man die mit Malz oder Taka-Diastase eingeleitete Amylolyse in beliebigen Stadien, zum Beispiel einmal im Stadium, wo die Jodfarbe noch Blauviolett ist (Amylodextrin), dann nach Erreichen einer roten Jodfarbe und nach dem Verschwinden der Jodfarbe und reinigt die Hydrolysengemische durch Dialyse, so lassen sich schließlich elektrodialytisch Dextrine abscheiden, welche alle mehr Phosphorsäure enthalten als die Ausgangsstärke, und zwar um so mehr, je weiter der Abbau gediehen ist

(Tabelle I). Auch der Säureabbau liefert phosphorhaltige Bruchstücke; nur ist die Abtrennung derselben von den P-freien Anteilen schwieriger, da die Elektrodekantation in solchen Fällen versagt und man auf chemische Methoden zurückgreifen muß. Ein über das Bleisalz gereinigtes Produkt enthielt zum Beispiel 0,3 Proz. P_2O_5 und ein durch elektroosmotische Anreicherung erhaltenes Salz gar 2,45 Proz. (Tabelle I).

Diese unsere Beobachtungen wurden vielfach bestätigt und ergänzt. Myrbäck und Ahlborg erhielten Dextrine mit 4,35 Proz. P_2O_5, Northrop und Nelson durch Säureabbau Produkte, in denen 1 Grammatom P nur 3 $C_6H_{10}O_5$-Resten entsprach.

Tabelle I.

Art des untersuchten Produktes	P_2O_5-Gehalt in Proz. b. d. Hydrolyse mit Maltin	Taka
Amylodextrin Gelanteil . .	0,173	0,191
Erythrodextrin Gelanteil .	0,492	0,408
Achrodextrin Gelanteil . .	0,639	1,021

	P_2O_5-Gehalt in Proz.
Amylophosphorsäure aus dem Ultrafiltrat nach dem Entfernen der freien Phosphorsäure	0,12—0,14
Das Bleisalz hieraus	0,20
Die aus dem Salz abgeschiedene Säure	0,30
Die elektroosmotisch angereich. Säure	1,25
Ihr gereinigtes Bleisalz	2,45

Umgekehrt konnten wir durch Phosphorylierung der vom Phosphor befreiten Stärkefraktionen Organophosphorsäuren erhalten, welche sowohl die hohe innere Reibung und die Neigung zur Gallertbildung besaßen, als auch durch jene elektrochemischen Besonderheiten ausgezeichnet waren, wie wir sie an der aus nativer Stärke erhaltenen Gelphase gefunden haben.

Es wurde für diese Versuche die Stärke durch abwechselndes Druckkochen und Elektrodialysieren vom größten Teil des Phosphors befreit und dann in alkalischem Medium mit Phosphoroxychlorid phosphoryliert. Aus dem dünnflüssigen Sol entsteht auf diese Weise eine gallertige Masse. Besonders groß ist der Effekt der Phosphorylierung an dem ursprünglich in Solform erhaltenen Stärkeanteil. Die Verdickung des Sols wird dabei so groß, daß die ganze Masse zu einem einzigen Gallertklumpen erstarrt. Fig. 4 zeigt, daß auch die synthetische Amylophosphorsäure dieselbe Titrationskurve besitzt wie die aus nativer Stärke erhaltene Gelphase.

Da die Phosphorylierung das Verdickungsvermögen einer beliebigen Stärke außerordentlich steigert, gibt sie ein Mittel an die Hand, diese wichtige technische Eigenschaft der Stärke in weiten Grenzen zu variieren.

Einen gewissen Abschluß der Phosphorfrage in der Kartoffelstärke bilden die Arbeiten von Posternak. Er erhielt aus Kartoffelstärke durch diastatische Hydrolyse Polyose-Phosphorsäuren, welche sich im wesentlichen als ein Gemisch von Tetraose und Hexaose-Phosphorsäure erwiesen haben. Bei der Säurehydrolyse lieferten diese Polyose-Phosphorsäuren den bekannten Robison-Ester, also Glukose-6-Phosphorsäure. Hierdurch ist nicht nur unsere Ester-Theorie von der organisch-chemischen Seite her vollauf bestätigt, sondern es ist auch die Stelle festgelegt, an welcher die Phosphorsäure im Polysaccharid gebunden ist.

Posternak hat auch zeigen können, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die glukosidischen Bindungen gelöst werden, größer ist als die Verseifungsgeschwindigkeit der Phosphorsäurebindung, wodurch die Möglichkeit, P-haltige Bruchstücke der Stärke zu isolieren verständlich wird.

Die an der Kartoffelstärke entwickelten Anschauungen haben wir dann an verschiedenen Stärken überprüft. Hierbei stießen wir auf die auffallende Tatsache, daß die von uns eingeführte elektrodialytische Fraktionierung wohl aus jeder Stärkeart eine Solphase und eine Gelphase abzuscheiden erlaubt, daß aber die Gelphasen sehr große Unterschiede zeigen und auch der Entmischungsvorgang sehr verschieden verläuft. In einem extremen Falle, welcher durch die Kartoffelstärke, Kurkumastärke u. ä. repräsentiert wird, erfolgt die elektrische Phasentrennung sehr rasch (innerhalb weniger Stunden), die Gelphase ist schleimig bis gallertig, hat eine starke negative Ladung und ist durchsichtig bis durchscheinend. In anderen extremen Fällen erfolgt die Phasentrennung nur sehr langsam; die Gelphase ist milchig weiß und besteht aus feinen Flocken. Die elektrische Ladung scheint sehr gering zu sein. Nach diesen groben Merkmalen der Gelphasen haben wir die Stärken in die Gruppe der Kartoffelstärke und der Weizenstärke eingeteilt. Es hat sich gezeigt, daß diese beiden Gruppen tatsächlich auch tieferliegende Unterschiede aufweisen. Während nämlich in der Kartoffelstärke und in den mit ihr verwandten Stärken der Phosphor Träger von sauren Eigenschaften ist und die hohe elektrische Leitfähigkeit und H-Ionenkonzentration deckt, erscheint der in der Weizenstärkegruppe enthaltene Phosphor maskiert. Trotzdem seine Menge gar nicht übermäßig klein ist,

findet man bei dieser Gruppe von Stärken nicht eine Säuerung, welche dem Phosphorgehalte entsprechen würde, auch die elektrische Leitfähigkeit und die H-Ionenkonzentration liegen tief unter den Werten, welche man aus dem P-Gehalte errechnet.

Fig. 6 zeigt ein Diagramm, in welchem links die Stärken der Kartoffelgruppe, rechts die Stärken der Weizengruppe nach fallendem P-Gehalt geordnet sind. Man sieht bei der ersten Gruppe im allgemeinen eine ausgesprochene Symbasie der Zahlen für den P-Gehalt, die elektrische Leitfähigkeit und die H-Ionenkonzentration, einige Abweichungen bei einzelnen Stärken konnten durch Auffinden anderer Säuren erklärt werden. In der Weizengruppe ist der Phosphor maskiert. Bei näherer Betrachtung hat sich herausgestellt, daß in die Kartoffelgruppe jene Stärken gehören, welche in wasserreichen Speicherorganen abgelagert werden (Knollen, Zwiebel, Mark), während in die Weizengruppe Stärken der Graminaeen gehören[2]).

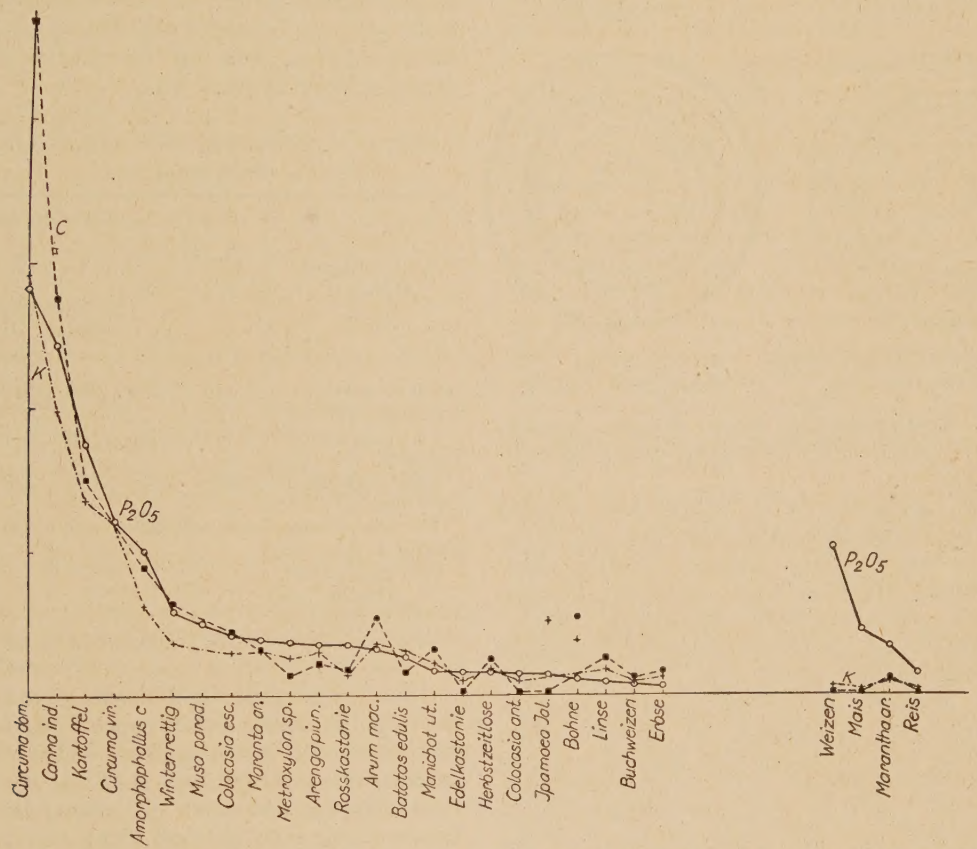
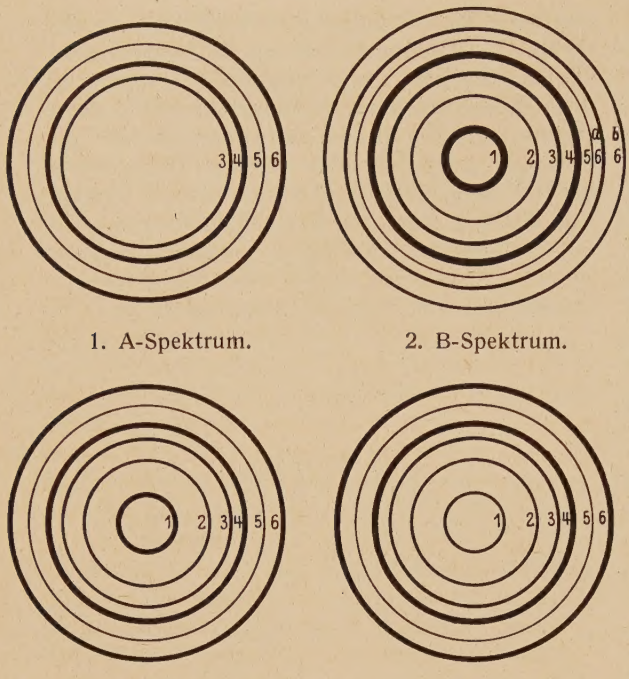


Fig. 6. Phosphorgehalt, elektrische Leitfähigkeit und Wasserstoffionenkonzentration verschiedener Stärken.

Interessanterweise bestehen zwischen diesen beiden Stärkegruppen auch röntgenspektrographische Unterschiede. Schon Naray-Szabo hat auf Grund des Röntgenspektrums die natürlichen Stärken in eben dieselben Gruppen eingeteilt, wie wir nach den Merkmalen der Gelphase, und später haben wir mit Katz das gleiche gefunden. Nur existiert zwischen den beiden extremen Vertretern dem Röntgenspektrum nach noch eine Mittelgruppe. Die Stärken der Kartoffelgruppe haben ein linienreiches Röntgendiagramm (das B-Spektrum), die Stärke der Weizengruppe ein linienarmes Diagramm (A-Spektrum) und zwischen den beiden liegen Stärken, deren Röntgenspektrum dem B-Spektrum ähnelt, aber doch etwas weniger ausgesprochene Linien zeigt (C-Spektrum) Fig. 7).

In einigen weiteren Stärken, welche der Kartoffelgruppe angehören, hat Posternak Glukose-6-Phosphorsäure erhalten.

[2]) Die Marantha-Stärke mußte je nach dem vorliegenden Muster einmal in die Kartoffelgruppe, einmal in die Weizengruppe eingereiht werden. Dies bedarf noch einer genaueren Analyse.



1. A-Spektrum. 2. B-Spektrum.

3. C-Spektrum mit mittelstarkem 1-Ring. 4. C-Spektrum mit schwachem 1-Ring.

Fig. 7. Röntgenspektrum nativer Stärken. Schematisch, die Intensität durch die Linienbreite dargestellt.

Im Laufe der Jahre wurden von anderen Autoren verschiedene Ansichten über die Phosphorbindung geäußert. Manche Forscher dachten, daß die Phosphate nicht chemisch gebunden, sondern „nur" adsorbiert sind, andere, namentlich Malfitano, dachte an Komplexe, in welchen die Phosphorsäure als zentrales Atom des Komplexes fungiere, und wieder andere dachten an mehrfache Veresterung der Phosphorsäure. Wir haben die Konsequenzen aus allen diesen Hypothesen ausführlich experimentell überprüft; es hat sich jedoch herausgestellt, daß keine dieser Hilfsmaßnahmen den Erscheinungen so gut Rechnung trägt wie die Estertheorie; diese wurde ja durch die enzymatische P-Abspaltung durch Auffinden der Glukose-6-Phosphorsäure und durch Phosphorylierung endgültig bewiesen.

II. Der Phosphor-Stickstoff-Paarling.

Die Tatsache, daß die Weizenstärke und einige ihr verwandte Stärken trotz Gegenwart einer merklichen Phosphormenge keine Säurenatur besitzt und daß sich der Phosphor auch elektrochemisch nicht in der Weise betätigt wie bei den Stärken der Kartoffelgruppe, gab uns den Anlaß für eine Reihe weiterer Arbeiten.

Ausgehend von verschiedenen Arbeitshypothesen überprüften wir experimentell die Konsequenzen aus diesen Hypothesen, mußten aber eine Annahme nach der anderen fallen lassen.

Wenn die Amylophosphorsäure in der Weizenstärke in Form unlöslicher Salze eingelagert wäre, so hätte man durch Waschen mit verdünnten Säuren eine Aktivierung des Phosphors zu erwarten. Laut Fig. 8 gelingt es im Gegensatz zu dieser Erwartung; einen Teil der Säure- wie der Basen-Ionen zu entfernen, und zwar nahezu in äquivalenter Menge, bei allen Waschvorgängen bleibt aber ein Teil des Phosphors in der Weizenstärke erhalten, ohne daß eine Aktivierung desselben gelänge (Tabelle II).

Tabelle II. Phosphor und Stickstoff in der Weizenstärke.

Untersuchtes Material	100 g Trockensubstanz enthalten				
	P_2O_5 g	N g	P Grammatome · 10^5	N Grammatome · 10^5	Atomares Verhältnis P:N
Natives Korn . .	0,149	0,076	209	542	1:2,6
Fünfmal mit 1% HCl gewaschen	0,104	0,064	146	457	1:3,1
Zehnmal mit 1% HCl gewaschen	0,093	0,042	130	299	1:2,3
Fünfmal mit 1% HF gewaschen .	0,112	0,042	157	299	1:1,9
Fünfmal mit 1% HCl gewaschen, $^1/_2$ Stunde bei 120° C gelöstem Gel.	0,127	0,054	178	394	1:2,2

Bei Anwesenheit von Silikophosphaten müßte ein Waschen mit Flußsäure neben Entfernung der Kieselsäure die Phosphorsäure aktivieren. Wir fanden, daß es wohl gelingt, die ganze Kieselsäure wegzubringen, daß aber der Phosphor in der Weizenstärke verbleibt und nicht aktiviert wird (Tabelle II).

Wenn in der Weizenstärke die Phosphorsäure mit mehreren Hydroxylen verestert wäre, dann hätte man beim andauernden Druckkochen, bei welchem eine stufenweise Verseifung einsetzen müßte, eine Aktivierung des Phosphors und eine wesentliche Teilchenzerkleinerung zu erwarten. Das Experiment gab keine Anhaltspunkte dafür.

Auch die organische Grundsubstanz kann für die Verschiedenheiten der einzelnen Stärken nicht verantwortlich gemacht werden. Wenn man nämlich die Weizenstärke durch abwechselndes Druckkochen und Elektrodekantieren auf eine Reihe von Sol- und Gel-Phasen verteilt, so

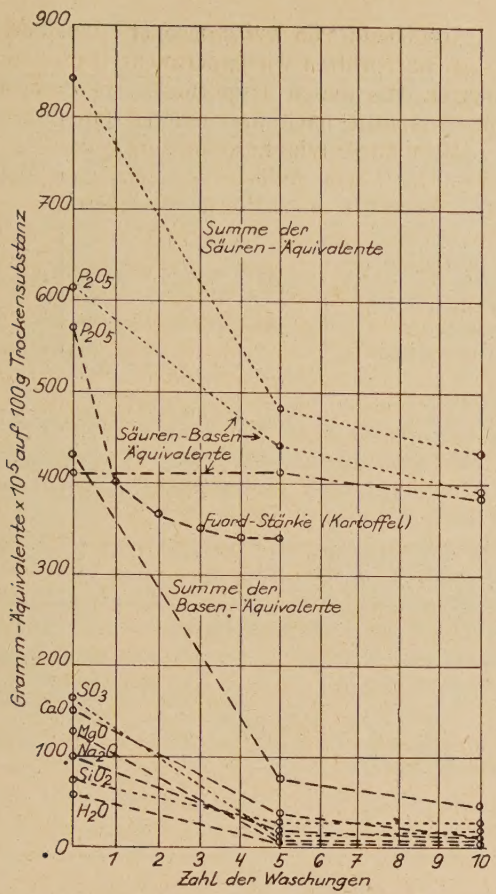


Fig. 8. Mineralbestandteile in der Weizenstärke.

findet man in den Solphasen keine wesentlichen Verschiedenheiten gegenüber den entsprechenden Kartoffelstärke-Solen; im Gegensatz dazu aber behalten die jeweils erhaltenen Gele ihre charakteristischen Besonderheiten bei, so daß diese Stärkefraktion für die Unterschiede in den Stärken verschiedener Pflanzen verantwortlich ist. Eine Aktivierung des Phosphors erfolgt auch bei dieser Bearbeitung nicht.

Ausgehend von der Arbeitshypothese, daß vielleicht die Phosphate in der Weizenstärke in Form von Malfitano-Komplexen maskiert wären, versuchten wir die Stärke durch verschiedene Eingriffe hydrolysenfrei zu peptisieren. Es wäre zu erwarten, daß bei Existenz von Malfitano-Komplexen mit steigender Zertrümmerung Elektrolyte aktiver werden würden. Am elegantesten war hierfür die Peptisation durch ultraviolette Strahlen in einer Sauerstofffreien Atmosphäre. Wenn wir auch auf diesem Wege schon zu relativ sehr kleinen Teilchen gekommen sind, gelang eine Aktivierung des Phosphors nicht.

Wohl aber eröffnete diese Versuchsreihe den Weg zur Lösung der so merkwürdigen Erscheinungen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß mit Hilfe ultravioletter Strahlen peptisierte Weizenstärke im Gegensatz zu der ebenso behandelten Kartoffelstärke eine positive elektrische Ladung besitzt und daß sich das Bild der Elektrodekantation umkehrt. Es folgt aus dieser Beobachtung, daß die Weizenstärke außer der Phosphorsäure noch basische Gruppen enthalten muß, welche unter Umständen bei elektrochemischen Messungen stärker zum Ausdruck kommen als die saure Phosphorsäure-Gruppe.

Wir widmeten nun die Aufmerksamkeit dem Stickstoff, wenn auch seine Menge noch bedeutend geringer ist als die Menge der Phosphorsäure. Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß in der Weizenstärke der Stickstoff ähnlich wie der Phosphor verschiedenen „Reinigungsmanipulationen" widersteht und daß sogar das atomare Verhältnis zwischen dem Phosphor und dem Stickstoff ziemlich konstante Beträge beibehält. In gut gewaschener Weizenstärke verhält sich P:N etwa wie 1:2. Während demnach in der Gruppe der Kartoffelstärke der mit dem Polysaccharid gepaarte Phosphor als Säure mit anorganischen Kationen abgesättigt ist, mußten wir in der Weizenstärke einen Phosphor-Stickstoff-Paarling annehmen. Um über seine Natur einiges zu erfahren, wurde die Weizenstärke mit verschiedenen Agenzien gewaschen, welche als Lösungsmittel für Pflanzeneiweiß und Inkrusten bekannt sind. 10proz. NaCl, verdünnte Natronlauge, 70proz. Alkohol, Pepsin-Salzsäure, Chlordioxyd und andere Mittel wurden verwendet; der Erfolg war verschieden; teilweise — zum Beispiel mit Natronlauge oder mit Pepsinsalzsäure — konnte man einen größeren relativen Betrag an Stickstoff entfernen und die Weizenstärke kartoffelähnlicher machen, doch war das Bild für weitere Folgerungen nicht klar genug.

Erst das Waschen der Weizenstärke mit alkoholischer Kalilauge, welches Möser für die Enteiweißung der Stärke vorschlug, öffnete den Weg weiter. Durch diese Behandlung wurden nämlich beide Begleitelemente in sehr ausgiebigem Maße entfernt. Der P-Gehalt sank um rund 90 Proz., der N-Gehalt um etwa 80 Proz. (Tabelle III).

Auch enzymatisch konnte man den Phosphor aus der Weizenstärke entfernen. Waldschmidt-Leitz und K. Meyer zeigten, daß bei Einwirkung von Nierenphosphatase der P-Gehalt der Weizenstärke ähnlich abnimmt wie in der Kartoffel-

stärke, daß aber hierbei freie Aminogruppen auftreten (Tabelle IV).

Als unsere Arbeiten bis zu diesem Punkte gediehen waren, veröffentlichte Posternak seine Versuche, welche wiederum unsere Ansichten über die Existenz eines P—N-Paarlings in der Weizenstärke bestätigt haben. Dieser Autor hat nachweisen können, daß es Phosphatide sind, welche aus der Weizenstärke durch kombinierte Behandlung mit Kalilauge und Alkohol entfernt werden, denn es gelang ihm in den Extrakten α- und β-Glyzerinphosphorsäure zu finden. Es ist nicht uninteressant, hier Taylors Versuche anzuführen, denen zufolge in Graminaeenstärken auch gebundene Fettsäuren vorkommen, deren Menge besonders in der Maisstärke erheblich sind.

Tabelle III. Der P- und N-Gehalt in der Stärke nach Möser.

	Feuchtigkeit Proz.	P_2O_5 in Prozenten der Trockensubstanz (105—115°)	N in Prozenten der Trockensubstanz (105—115°)	Atomverhältnis P:N
Kartoffelstärke, nativ	19,97	0,161	0,0113	1:0,35
Kartoffelstärke, gewaschen . .	3,65	0,163	0,0089	1:0,28
Weizenstärke, nativ	13,74	0,132	0,0488	1:1,9
Weizenstärke, gewaschen . .	5,62	0,011	0,011	1:5,7

Mit den beiden hier näher beschriebenen Feststellungen, daß es die Phosphorsäure bzw.

Tabelle IV. Ansatz: Zusatz von $MgSO_4$ und Vergleich der Spaltung von Weizen- und Kartoffelstärke. 110 ccm Kleister, 10 ccm Puffer, 12 ccm Enzym, 5 ccm m/100 $MgSO_4$.

Weizenstärke			Kartoffelstärke		
Reaktionszeit in Stunden	mg P	Zuwachs in Proz. des Gesamt-P	Reaktionszeit in Stunden	mg P	Zuwachs in Proz. des Gesamt-P
0	0,573	0	0	0,553	0
23,5	0,707	20,4	23,5	0,757	16,3

Messung der freigelegten Aminogruppen. 50 ccm Verdauungsgemisch in 5 Portionen im van Slyke gemessen. 330 ccm Kleister, 30 ccm Puffer, 15 ccm $MgSO_4$ m/100, 50 ccm Enzym.

Reaktionszeit in Stunden	mg P	Zuwachs in Proz. des des Gesamt-P	Van-Slyke-Stickstoff	Freigelegte Aminogruppen in Proz. des aus dem Gesamt-P berechneten NH_2-Gruppen	Reduktionsvermögen
0	0,508	0	1,3	0	0,5
8	0,588	19,2	1,32	4,55	0,5
24	0,793	68,6	1,7	91,9	0,55

ein Phosphorsäure-Stickstoff-Paarling ist, welche die sonst so rätselhaften Differenzen zwischen den Stärken verschiedener Herkunft mitbedingen, sind noch nicht alle damit zusammenhängenden Fragen gelöst. Namentlich ist die nähere Beziehung zwischen der Stärkesubstanz und dem Phosphorsäure-Stickstoff-Paarling noch nicht geklärt; sicher ist es nur, daß es der Mitwirkung von Kalilauge bedarf, um diesen Paarling in eine durch Alkohol entfernbare Form zu bringen. Auch ist im Phosphatid nicht der ganze Stickstoff unterzubringen. In dieser Richtung bewegen sich unsere weiteren Versuche.

Schon aus den bisherigen Erfolgen ist jedoch zu sehen, daß gerade das reiche Erscheinungsgebiet der Kolloidchemie und physikalischen Chemie jene festen experimentellen Grundlagen geschaffen hat, auf welchen eine „organische Chemie der Begleitelemente“ möglich geworden ist.

Aus dem Institut für Anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Zur Kenntnis der Vorgänge, welche in einem Kaolin bei allmählich ansteigender Erhitzung in Gegenwart von Luft und anderen Fremdgasen stattfinden.

(Über Reaktionen fester Stoffe; 122. Mitteilung.)[1])

Von Gustav F. Hüttig und Erich Herrmann (Prag).

Mitgeteilt nach Versuchen von *Erich Herrmann, Wilhelm Neugebauer, Reinhold Rudisch, Rudolf Wallouch* und Röntgenuntersuchungen von *Otto Hnevkovsky.*

[Eingegangen am 11. Mai 1940)

1. Fragestellung.

Die Vorgänge, welche bei einer allmählichen Temperatursteigerung von Kaolinen stattfinden, sind in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen[2]). Tscheischwili, Büssem und Weyl[3]) geben ein zusammenfassendes Bild über die technisch interessierenden Merkmale dieser Vorgänge. Als solche werden vor allem die thermischen und die Volums-Effekte sowie die Reaktionsfähigkeit der Entwässerungsprodukte in den einzelnen Stadien bezeichnet. Diese Darstellung gründet sich auf die Ergebnisse von Urasow, Salmang und Rittgen, Le Chatelier, Lehmann und Neumann, R. Rieke, C. G. Calsow, Keppeler, K. Spangenberg, H. S. Houldsworth und J. W. Cobb, J. Rhode, M. Mehmel, Tammann und Pape, R. Sachse und A. Becker, Semjatschensky, Sokoloff, Kallauner und Matejka, W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel, Vesterberg, Mellor und Holdcroft, V. Agafonoff und W. Vernadsky, F. Rinne, J. F. Hyslop und H. P. Rooksby, O. Krause und H. Wöhner, W. Büssem und W. Dawiehl, Klever und Cordes und auf eigene Untersuchungen. Hierbei sind auch die röntgenspektroskopischen Ergebnisse eingehend berücksichtigt. Ergänzend sei noch auf die folgenden neueren Arbeiten hingewiesen, bei denen der Entwässerungsvorgang im Vordergrund des Interesses steht: Potapenko[4]), Nagai und Suzuki[5]), Insley und Ewell[6]), Nakamoto[7]), de Keyser[8]), Beljankin und Iwanowa[9]), Mellor[10]) und Orosco[11]). Ferner befassen sich mit der Konstitution des Kaolins und damit zusammenhängenden Fragen die Arbeiten von Hofmann, Endell und Wilm[12]), Ewell und Insley[13]), de Lapparent[14]), Marshall[15]), Carlsohn und Müller[16]), Mehmel[17]) und Eitel, Müller und Radczewski[18]). Die Gewinnung der Tonerde aus Kaolinen betreffen die Arbeiten von Zawadzki und Bretsznajder[19]), Sarnecki[20]), Zaleski und Sarnecki[21]) und zahlreiche Patent-

[1]) 121. Mitteilung H. Kappel und G. F. Hüttig, Kolloid-Z. **91**, 117 (1940); 119. Mitteilung G. F. Hüttig und H. Kappel, Angew. Chem. **53**, 57 (1940).

[2]) Vgl. z. B. W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate (Leipzig 1929). — Eine vollständige Zusammenstellung der Literatur bis zum Jahre 1934 bringt Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. (Berlin 1934), „Aluminium" (Syst. Nr. 35) Teil B, S. 331—335.

[3]) L. Tscheischwili, W. Büssem und W. Weyl Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 249 (1939) (Chem. Zbl. **1939** II, 2031).

[4]) S. W. Potapenko, Mineral. Rohstoffe **9**, Nr. 6, 20—23 (1934) (Chem. Zbl. **1935** II, 3690).

[5]) S. Nagai und T. Suzuki, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 371 B (1935) (Chem. Zbl. **1936** I, 524).

[6]) H. Insley und R. H. Ewell, J. Res. nat. Bur. Standards **14**, 615 (1935) (Chem. Zbl. **1936** I, 523).

[7]) M. Nakamoto, Bull. Soc. Japan **10**, 369 (1935) (Chem. Zbl. **1936** I, 523).

[8]) W. L. de Keyser, Naturwetensch. Tijdschr. **19**, 91 (1937) (Chem. Zbl. **1937** II, 2657); Ann. Mines belgique **39**, 985 (1938) (Chem. Zbl. **1939** I, 4168).

[9]) D. S. Beljankin und W. P. Iwanowa, W. J. Wernadski-Festschr. **1**, 555 (1936) (Chem. Zbl. **1938** I, 1552).

[10]) J. W. Mellor, Trans. ceram. Soc. **37**, 118 (1938) (Chem. Zbl. **1938** II, 505).

[11]) E. Orosco, Rev. chim. ind. (Rio de Janeiro) **7**, Nr. 78, 22 (1938) (Chem. Zbl. **1939** II, 1454).

[12]) U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Angew. Chem. **47**, 539 (1934) (Chem. Zbl. **1935** I, 192).

[13]) R. H. Ewell und H. Insley, J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 173 (1935) (Chem. Zbl. **1936** I, 524).

[14]) J. de Lapparent, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **98**, 233 (1937) (Chem. Zbl. **1938** I, 2330).

[15]) C. E. Marshall, J. physic. Chem. **41**, 935 (1937) (Chem. Zbl. **1938** I, 3312).

[16]) H. Carlsohn und G. Müller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 863 (1938) (Chem. Zbl. **1938** II, 504).

[17]) W. Mehmel, Zement **28**, 45, 59, 75 (1939) (Chem. Zbl. **1939** I, 4585).

[18]) W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radczewski, Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 165 (1939) (Chem. Zbl. **1939** II, 53).

[19]) J. Zawadzki und S. Bretsznajder, Przemysl chem. **20**, 229 (1936) (Chem. Zbl. **1937** I, 3037).

[20]) K. Sarnecki, Przemysl chem. **23**, 241 (1939) (Chem. Zbl. **1939** II, 3796).

[21]) J. Z. Zaleski und K. Sarnecki, Przemysl. chem. **22**, 548 (1938) (Chem. Zbl. **1939** II, 4549).

schriften. Über die Reaktivität von Kaolinen verschiedener Temperaturvorbehandlung mit festen Stoffen berichten die Untersuchungen von Budnikow und Gulinowa[22]), Fialkow und Schargorodski[23]) und über die Vorbehandlung des Kaolins zwecks Verwendung als Bleicherde die Untersuchung von de Carli und Passerini[24]).

Abgesehen von der keramischen Verwendung der Kaoline und Tone besitzen dieselben ein technisches Interesse als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Tonerde und Aluminium; der bisher fast ausschließlich verwendete Bauxit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) enthält theoretisch 85,0 Proz. Al_2O_3, der Kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$) enthält theoretisch 39,5 Proz. Al_2O_3, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß der Bauxit fast nur sehr stark verunreinigt, Kaolin hingegen in sehr reinem Zustand vorkommt. Ferner zeichnen sich die in richtiger Weise vorbehandelten Kaoline durch wertvolle Adsorptionseigenschaften aus[25]).

Die von uns ausgeführten Untersuchungen betrafen die Veränderungen, welche ein Kaolin im Verlaufe einer allmählich ansteigenden Temperatur erleidet und wie er vor allem als Entwässerungsvorgang in Erscheinung tritt. Es wurden Untersuchungsmethoden angewendet, welche sowohl die Veränderungen in der Oberfläche (wie etwa die Adsorptionsfähigkeit), wie auch diejenigen des Gitters (wie z. B. die Röntgenbilder) anzeigen. Entsprechend den Erfahrungen, welche wir an einfacheren Systemen gemacht haben[26]), finden in der Oberfläche schon bei tieferen Temperaturen Vorgänge statt, welche analog denjenigen sind, welche erst bei höheren Temperaturen das Kristallgitter erfassen. Von besonderem Interesse war die Anwendung derjenigen Methoden, welche die Änderungen der Reaktivität der Einzelkomponenten, also des Aluminiumoxyds und der Kieselsäure, im Verlaufe der Entwässerung festlegen; hier handelte es sich also um Bestimmungen des in geeigneten Reagenzien lösbaren Anteiles.

Das Hauptinteresse unserer Untersuchungen galt jedoch dem Studium derjenigen Einflüsse, welche ein bei der Entwässerung anwesendes, jedoch als Reaktionspartner nicht beteiligtes Gas (= „Fremdgas") auf die Qualität, Quantität und Bildungsgeschwindigkeit der Reihe von Entwässerungsprodukten hat. Schon bei ganz einfachen Vorgängen innerhalb von festen Phasen, wie sie etwa die Modifikationsumwandlungen darstellen, konnten wir feststellen, daß das an der Reaktion nicht beteiligte gasförmige Medium, innerhalb dem die Umwandlungen fester Phasen stattfinden, je nach seiner chemischen und physikalischen Eigenart von entscheidendem individuellen Einfluß auf den Verlauf der Vorgänge in den festen Phasen ist[26]). Um zu prüfen, ob ähnliche Einflüsse eines Fremdgases auf den Kalzinationsverlauf bei dem Kaolin bestehen, wurden die Entwässerungsversuche in streng vergleichbarer Weise in Gegenwart verschiedener Fremdgase wiederholt.

Unsere Versuche wurden an drei verschiedenen Kaolin-Sorten, welche wir mit I, II und III bezeichnen, ausgeführt. Da die einzelnen Kaolinsorten in bezug auf die hier interessierenden Eigenschaften gewisse graduelle Verschiedenheiten aufweisen, werden die an verschiedenen Kaolin-Sorten erhaltenen Ergebnisse nur sehr vorsichtig zu einem Vergleich herangezogen. Verschiedene Anteile eines Kaolins wurden unter gleichbleibenden Verhältnissen auf verschieden hohe konstante Temperaturen erhitzt; nach Auskühlen wurden von den einzelnen Gliedern einer solchen Präparatenreihe die hier interessierenden Eigenschaften bestimmt. Aus jedem Kaolin wurden mehrere Präparatenreihen hergestellt, indem das bei der Entwässerung vorhandene Fremdgas von Reihe zu Reihe ein anderes war.

Die Untersuchungen erstrecken sich über mehrere Jahre und es waren mehrere wissenschaftliche Mitarbeiter daran beteiligt. Die Löslichkeitsmessungen an den aus den Kaolinen II und III hergestellten Präparaten und die Herstellung der Ausgangspräparate selbst wurden von R. Rudisch durchgeführt. Sämtliche Adsorptionsmessungen von Farbstoffen und Gasen wurden von W. Neugebauer vorgenommen. Mit den so gewonnenen Erfahrungen wurden die Löslichkeitsversuche an den aus dem Kaolin I dargestellten Präparaten von E. Herrmann und R. Wallouch ausgeführt; hierbei hat der erstere vorwiegend die Löslichkeiten der Tonerde, der letztere vorwiegend diejenigen der Kieselsäure beobachtet; mit der Mitteilung dieser neuesten Versuche wird begonnen und die übrigen Ver-

[22]) P. P. Budnikow und L. G. Gulinowa, Colloid J. **3**, 195 (1937) (Chem. Zbl. **1938** I, 2691).

[23]) J. A. Fialkow und S. D. Schargorodski, Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. **3**, 437 (1936) (Chem. Zbl. **1937** II, 2657).

[24]) F. de Carli und U. Passerini, Ric. Sci. Progr. tecn. Econ. naz. (2) **8**, II, 227 (1937) (Chem. Zbl. **1938** II, 2986).

[25]) Vgl. auch F. Krczil, Technische Adsorptionsstoffe in der Kontaktkatalyse (Leipzig 1935).

[26]) 116. Mitteilung: G. F. Hüttig und G. Markus, Kolloid-Z. **88**, 274 (1939); 117. Mitteilung: G. F. Hüttig und K. Kosterhon, Kolloid-Z. **89**, 202 (1939); 118. Mitteilung: G. F. Hüttig, Angew. Chem. **53**, 35 (1940).

suche werden als Ergänzung angeschlossen. Sämtliche Röntgenaufnahmen sind von O. Hnevkovsky ausgeführt worden.

2. Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Kaolinsorten.

Der Kaolin I war ein feingemahlener Zettlitzer „Normal-Kaolin". Dieser Kaolin verliert bei einem Erhitzen in der Dauer von 4 Stunden auf 1100° 13,86 Proz. seines ursprünglichen Gewichtes. Unsere Analyse ergab die folgende Zusammensetzung: 47,32 Proz. SiO_2, 37,89 Proz. Al_2O_3, 0,31 Proz. Fe_2O_3 und 13,86 Proz. Glühverlust (H_2O).

Der Kaolin II war ein Zettlitzer Kaolin, der bei dem Erhitzen in der Dauer von 4 Stunden auf 1100° 14,27 Proz. seines ursprünglichen Gewichtes verliert. Die von den Zettlitzer Kaolinwerken bestimmte Wasserstoffionenkonzentration ergab ein $p_H = 6{,}9$ bis 7,0 und einen nach der rationellen Analyse nach Berdel bestimmten Gehalt von 93,30 Proz. Tonsubstanz bzw. 6,70 Proz. Gesteinsreste. Es handelt sich also hier um einen Kaolin, der im Vergleich zu den Kaolinen I und III schlechterer Qualität ist. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Bestimmung des Farbgehaltes.

Der Kaolin III ist so wie der Kaolin I ein Zettlitzer Normal-Kaolin. Da es sich hier jedoch um eine andere Sendung handelt, die in bezug auf das interessierende Verhalten keine großen, aber doch deutliche Verschiedenheiten von dem Kaolin I aufwies, so führen wir hier diesen Kaolin unter einer gesonderten Bezeichnung. Die von den Zettlitzer Kaolin-Werken bestimmte Wasserstoffionen-Konzentration ergab ein $p_H = 8{,}3$ bis 8,4 und einen nach der rationellen Analyse von Berdel bestimmten Gehalt von 98,40 Proz. Tonsubstanz bzw. 1,60 Proz. Gesteinsreste.

Wir sind Herrn Konsul Hans Meisel, Generaldirektor der Zettlitzer Kaolin-Werke, für die Überlassung dieser Ausgangsmaterialien und für wertvolle Hinweise und Unterstützungen zu großem Danke verpflichtet.

Zu Vergleichen wurden gelegentlich auch weniger höchwertige Kaoline herangezogen:

Der Kaolin IVa ist „Blosdorfer Kaolin" ungesiebt mit folgendem Analysenergebnis: 22,80 Proz. Glühverlust, 40,38 Proz. SiO_2, 32,37 Proz. Al_2O_3, 2,08 Proz. Fe_2O_3, 0,62 Proz. TiO_2, 0,86 Proz. CaO und 0,05 Proz. MgO.

Der Kaolin IVb ist der gleiche Kaolin wie IVa, nur daß er vor seiner Untersuchung durch ein Sieb mit 2824 Maschen/cm² hindurchgedrückt wurde.

Wir sind dem Verein für chemische und metallurgische Produktion für die mannigfachsten Förderungen, sowie auch für die Überlassung des analysierten Blosdorfer Kaolins zu herzlichem Danke verpflichtet.

3. Die Darstellung der Präparatenreihen.

Von dem Kaolin wurden immer 12 g in ein halbgeschlossenes Porzellanrohr eingewogen und das Rohr in einen Drehofen eingeführt. Die Arbeitsweise dieses Ofens ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Er besteht aus folgenden Teilen: Aus dem Heizmantel *a*, der durch elektrische Heizung den Ofen auf die gewünschte Temperatur bringt und dem drehbaren Rohr *b*, an welchem das Zahnrad c befestigt ist. Dieses ist mit einem Elektromotor verbunden. Während der gesamten Versuchsdauer wird das Rohr *b* langsam gedreht. In das halbgeschlossene Rohr *d* wird der Kaolin eingefüllt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement. Sonderversuche mit einem zweiten in der Substanz befindlichen Thermoelement zeigten, daß durch diese Anordnung des Thermoelementes in der Apparatur die Temperatur der Substanz gemessen wird. Der Ofen ist gegen die Horizontale schwach geneigt. Die jeweilige Zuführung des „Fremdgases" erfolgt durch das schwer schmelzbare Glasrohr e, das konzentrisch in dem Porzellanrohr d gelagert ist und ungefähr einen halben Zentimeter von dem Boden entfernt in der Substanz mündet.

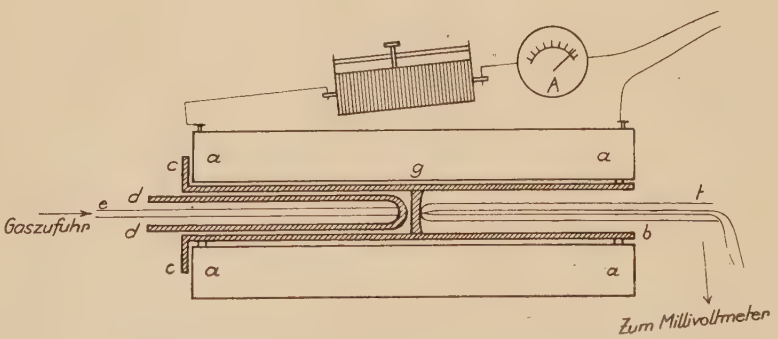


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Herstellung von Kaolinpräparaten, welche bei verschieden hohen Temperaturen in Gegenwart verschiedener Fremdgase vorerhitzt wurden.

Zur Durchführung der Versuche wird der Ofen zunächst ohne jegliche Gaszufuhr auf die gewünschte Temperatur gebracht ($= t_1$), wozu etwa 4 bis 5 Stunden erforderlich sind. Hat man die Temperatur erreicht, so werden 12 g des Kaolins in das halbgeschlossene Porzellanrohr d eingefüllt und das Rohr mit der Substanz vorsichtig in den Ofen innerhalb von 10 Minuten eingeschoben, und es wird mit dem Durchleiten des Fremdgases sofort begonnen. Infolge der großen Wärmekapazität des Ofens sinkt die Temperatur nicht beim Einschieben des Porzellanrohres. Auch sind Temperaturschwankungen während der Versuche nie über $\pm 5^0$ gewesen. Die Dauer der Anheizung des Präparates war durch diese Maßnahme genau definiert, sie betrug bei jedem Präparat immer 10 Minuten. Jedes Präparat wurde dann 2 Stunden auf der gewünschten Temperatur gehalten und während dieser Zeit wurde dauernd das „Fremdgas" über den Kaolin geleitet. Hierauf wurde die Zuführung des Fremdgases unterbrochen und 10 Minuten lang ein trockener Luftstrom zur Vertreibung des Fremdgases hindurchgeleitet. Dann wurde das Porzellanrohr aus dem Ofen vorsichtig innerhalb 15 Minuten herausgeschoben, an der Luft auf etwa 300° abgekühlt und das Präparat in eine gut verschließbare Pulverflasche eingefüllt.

Auf diese Weise wurde eine Reihe von Präparaten hergestellt, die z. B. durch folgende Temperaturen der Vorerhitzung gekennzeichnet waren: $t_1 = 20^0$, 250^0, 400^0, 450^0, 500^0, 550^0, 600^0, 650^0, 700^0, 800^0. Als „Fremdgase" wurden benützt: Stickstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff, Wasserdampf, Schwefeldioxyd, ein Gemisch von Stickstoffdioxyd/Sauerstoff und feuchtes Stickstoffdioxyd allein.

Der Sauerstoff entströmte einer Bombe und wurde vor seinem Eintritt in den Drehofen durch eine Waschflasche, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war, geleitet. Der Gasstrom wurde so geregelt, daß man die Blasen, die die Waschflasche passieren, bequem zählen kann (3 bis 4 Blasen pro Sekunde).

Der Stickstoff wurde gleichfalls einer Stahlflasche entnommen. Die Art der Trocknung und die Strömungsgeschwindigkeit waren die gleichen wie bei Sauerstoff.

Das Chlorwasserstoffgas wurde dargestellt, indem in einen 3-Literkolben etwa 1,5 Liter einer reinen konzentrierten Salzsäure gegeben wurde. Dieser Kolben war mit einem doppeltdurchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Öffnung ging der Tropftrichter hindurch, durch welchen konzentrierte Schwefelsäure mit gleichmäßiger Geschwindigkeit eintropfte. Das sich dabei entwickelnde Chlorwasserstoffgas wurde durch ein in der zweiten Stopfenöffnung eingeführtes Glasrohr in einen leeren Glaskolben und dann zur Versuchsanordnung geleitet. Vor dem Eintritt in den Ofen wurde das Chlorwasserstoffgas durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche hindurchgeleitet. Die Schwefelsäure wurde nach jedem Versuch erneuert. Der Chlorwasserstoffgas-Strom wurde so geregelt, daß man die Blasen, die die Waschflasche passieren, bequem zählen konnte. Wie durch Sonderversuche festgestellt wurde, hat die Gasgeschwindigkeit keinen merklichen Einfluß auf die Versuchsergebnisse. Trotzdem war man bestrebt, bei allen Versuchsreihen die gleichen Gasgeschwindigkeiten einzuhalten.

Der Wasserdampf wurde hergestellt, indem in einem etwa 3 Liter fassenden Rundkolben etwa $1^1/_2$ Liter destilliertes Wasser eingefüllt, einige Siedesteinchen dazugegeben, das Wasser bis zum Sieden erhitzt und während des ganzen Versuches im schwachen Sieden erhalten wurde. Der dabei sich entwickelnde Wasserdampf wurde durch ein mit einem Asbestmantel versehenes Quarzrohr geführt, in diesem überhitzt und dann in die Apparatur geleitet.

Die Erzeugung des Gemisches von Stickstoffdioxyd und Sauerstoff (etwa $4\,NO_2 + O_2$) geschah folgendermaßen: In einem Kipp'schen Apparat wurde zunächst aus Kupferspänen und verdünnter Salpetersäure Stickoxyd (NO) erzeugt, dann zwecks Trocknung durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Gleichzeitig leitete man aus einer Bombe Sauerstoff ebenfalls durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und vereinigte diese beiden Gase in einem T-Rohr. Die Gasgeschwindigkeiten wurden so geregelt, daß in einer bestimmten Zeit 4 Blasen NO und 3 Blasen O_2 die Waschflasche passierten. Die Geschwindigkeit des Gasgemisches wurde wieder so geregelt, daß sie die gleiche war wie bei den übrigen Versuchsreihen. Die Darstellung von $4\,NO_2 + O_2$ aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure hat sich für die vorliegenden Zwecke nicht bewährt.

Das reine Stickstoffdioxyd (NO_2) konnte in Ermangelung einer ausreichenden Menge Kupferspäne nicht in der gleichen Weise hergestellt werden. Durch zwei hintereinander geschaltete mit konzentrierter Salpetersäure beschickte Waschflaschen wurde Schwefeldioxyd

hindurchgeleitet. Das abströmende NO_2 wurde ohne weitere Trocknung in den Ofen geführt.

Das Schwefeldioxyd wurde einer Stahlflasche entnommen. Die Art der Trocknung und die Strömungsgeschwindigkeit waren die gleichen wie bei Sauerstoff.

4. Die Bestimmung des Glühverlustes und der sorbierten Fremdgase.

Der „Glühverlust" (= der durch hohes Erhitzen verflüchtigbare Anteil des Präparates) wurde bestimmt, indem etwa 1 g des Präparates in einem Platin-Tiegel im elektrischen Ofen etwa in der Dauer von 2 Stunden bei 1100° gehalten wurde. Für unsere Zwecke eignet sich am besten die Angabe der Anzahl Gramm verflüchtigbarer Substanz (= F), welche von je 1 Gramm der glühbeständigen Substanz festgehalten werden. Die Ergebnisse für die aus dem Kaolin I hergestellten Präparaten-Reihen sind in der Fig. 2, Feld d, die Ergebnisse für die aus dem Kaolin II hergestellten Präparatenreihen sind in der Fig. 6, Feld a wiedergegeben.

Die Menge HCl, welche von den im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Präparaten festgehalten wurde, wurde bestimmt, indem 2 g des Präparates 2 Stunden lang mit 150 ccm Wasser auf dem Wasserbad unter häufigem Umrühren digeriert wurden. Hierauf wurde filtriert, das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen, und im Filtrat wurde der Chlorgehalt als AgCl bestimmt. Wir bezeichnen mit F' die Anzahl Gramm HCl die pro je 1 g glühbeständiger Substanz in dem Präparat festgehalten wird. Eine Darstellung der Ergebnisse, welche an der aus dem Kaolin I durch Vorerhitzung im Chlorwasserstoffgas entstandenen Präparatenreihe erhalten wurden, bringt in der Fig. 2 das Feld e.

Die Menge NO_2 bzw. NO_3', welche von den im NO_2- oder ($4\,NO_2 + O_2$)-Gas vorerhitzten Präparaten festgehalten wurde, wurde bestimmt, indem jeweils 2 g des Präparates mit 200 ccm Wasser, ferner mit 100 ccm einer 20 g kristallis. Magnesiumchlorid enthaltenden Lösung und 5 g einer fein gepulverten Magnesium-Kupfer-Legierung versetzt wurden. Der sich hierbei bildende Ammoniak wurde in dem von Pregl angegebenen Mikrobestimmungsapparat mit Wasserdampf in 50 ccm einer n/10 HCl überdestilliert. Über die Ergebnisse vgl. Abschnitt 10, letzter Absatz.

5. Die Bestimmung der Lösbarkeit des Aluminiumoxyds.

In einem 750 ccm fassenden Erlenmeyerkolben wurde von dem Präparat eine solche Menge eingewogen, daß der Gehalt an nicht verflüchtigbarer Substanz 3,00 g betrug. Hierauf wurden 500 ccm einer auf 50° vorgewärmten Salzsäure von der kritischen Konzentration (20,24 Proz. HCl) zugesetzt. Dann wurde das Gefäß mit einem Rückflußkühler verschlossen, in einen Thermostaten von 50° gesenkt und in diesem eine Stunde automatisch geschüttelt. Hierauf wurde die Anordnung dem Thermostaten entnommen, der Erlenmeyerkolben in stets der gleichen Weise während 10 Minuten mit Wasserleitungswasser gekühlt und rasch durch einen Jenaer Glasfiltertiegel filtriert.

Wenn die Lösbarkeit in Schwefelsäure bestimmt werden sollte, wurde in der prinzipiell gleichen Weise verfahren, nur daß als Lösungsmittel eine Schwefelsäure mit 29,0 Proz. H_2SO_4 benützt wurde.

Die Bestimmung des Aluminiums in dem Filtrat erfolgte nach R. Berg[27]). 100 ccm des Filtrates wurden in einem Jenaer Becherglas am Sandbad und zuletzt am Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand kurze Zeit mit 30 ccm einer 2 n-Essigsäure erwärmt. Die Fällung des Aluminiums erfolgte mit 8-Oxychinolin nach der Vorschrift von H. Biltz und W. Biltz[28]). Die Lösung wird auf 200 ccm verdünnt, mit 3 bis 5 g Natriumazetat versetzt und in der Kälte tropfenweise unter starkem Rühren mit Oxychinolinlösung gefällt. Die Reagensflüssigkeit wird hergestellt, indem 5 g 8-Oxychinolin mit 12 g Eisessig schwach erwärmt und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt werden. Zum Abscheiden von 0,1 g Al_2O_3 verwendet man etwa 30 ccm von dem Reagens. Das Aluminium fällt dabei als flockiger, grünlichgelber Niederschlag aus. Das Ende der Fällung erkennt man daran, daß die über dem Niederschlag stehende Lösung schwach orangegelb aussieht. Ein größerer Überschuß an Reagens ist zu vermeiden, weil sich anderenfalls Oxychinolin abscheiden kann, das durch Auswaschen sehr schwer zu entfernen ist. Hierauf wird die Fällung ca. 2 Stunden aufs Wasserbad gegeben, bis der Niederschlag grob kristallin geworden ist. Der so entstandene Niederschlag wird durch ein Schwarzbandfilter filtriert, heiß gewaschen und maßanalytisch

[27]) R. Berg, Z. analyt. Chem. **71**, 369 (1927); R. Berg und M. Teitelbaum, Z. analyt. Chem. **81**, 1 (1930). — Vgl. ferner in der von W. Böttger-Leipzig herausgegebenen „Chemischen Analyse" Bd. **34** („Das o-Oxychinolin"), ferner auch W. D. Treadwell, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse (1938).

[28]) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen (Leipzig 1937), 101 und 219.

weiterverarbeitet. Der aus $(C_9H_6NO)_3Al$ und allenfalls etwas SiO_2 bestehende Niederschlag ist in heißem Wasser deutlich löslich; man verwende daher bei dem Auswaschen nur so lange heißes Wasser, bis das Waschwasser farblos durch das Filter geht und beende das Auswaschen mit kaltem Wasser.

Das 8-Oxychinolin läßt sich in saurer Lösung sehr leicht bromieren; es entsteht quantitativ das Dibromid nach folgender Reaktionsgleichung: $C_9H_6NOH + 2\ Br_2 \rightarrow C_9H_4Br_2NOH + 2\ HBr$. Zur Ausführung der Titration wird der filtrierte Niederschlag in einem Gemisch von verdünnter Salzsäure (15proz.) und Alkohol aufgelöst. Sodann werden 20 ccm einer KBr-Lösung (90 g KBr in einem Liter Wasser) zugegeben, mit einigen Tropfen einer 0,2proz. alkoholischen Methylrotlösung versetzt und in der Kälte langsam mit einer 0,2 n $KBrO_3$-Lösung titriert. Den Endpunkt der Titration erkennt man daran, daß der Indikator durch den ersten überschüssigen Tropfen der Bromatlösung zerstört wird und ein gelber Farbton auftritt. Da dieser Punkt nicht sehr genau festzustellen ist, gibt man besser einen geringen Überschuß der 0,2 n-Bromatlösung zu und titriert nach Zusatz von 10 ccm 10proz. KJ-Lösung mit 0,2 n $Na_2S_2O_3$ zurück.

Nach Zugabe des Jodids nach dem Bromieren des Oxychinolins entsteht meistens ein schokoladenbrauner Niederschlag eines Jodadditionsproduktes, das beim nachherigen Titrieren mit Thiosulfat wieder in Lösung geht. Die Thiosulfatlösung wird solange zugetropft, bis die Lösung klar geworden ist und darauf gegen Stärke als Indikator zu Ende titriert. Zuweilen scheidet sich hierbei eine kristalline, gelbfarbige Bromsubstitutionsverbindung aus; ein Zeichen dafür, daß die Azidität der titrierten Lösung zu gering war. Eine solche Titration ist zu verwerfen. 1 ccm einer 0,2 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 0,000850 g Al_2O_3. Diese Methode gibt bei Einhaltung der beschriebenen Daten sehr verläßliche und genaue Ergebnisse, ja sie ist wohl die genaueste aller Al-Bestimmungen überhaupt.

Die Mitteilung der Versuchsergebnisse ist in den Fig. 2 (Feld a), 3, 4 (Felder a und b) in der Weise erfolgt, daß als Wert c_1 die Anzahl mg gelösten Al_2O_3 pro 1 Liter angegeben ist; die von uns in 100 ccm analytisch festgestellte Al_2O_3-Menge, wie sie bei unseren mit 3 g Grundsubstanz und 500 ccm Lösungsmittel angesetzten Versuchen resultierte, müßte mit 10 multipliziert werden, um den Wert c_1 zu ergeben.

6. Die Bestimmung der Lösbarkeit der Kieselsäure.

Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Kieselsäure erfolgte jeweils in dem gleichen Versuch, in welchem die in Lösung gegangene Tonerde bestimmt wurde. Von dem im vorigen Abschnitt 5 Absatz 1 erhaltenen Filtrat wurden 200 ccm zur Trockene eingedampft, der Rückstand zweimal mit Salzsäure bei 120° in einer Schale abgeraucht, dann mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet, mit heißem Wasser verdünnt und auf ein Blaubandfilter filtriert. Das gut ausgewaschene Filter wurde in einem Platin-Tiegel verascht, gewogen, mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und neuerdings gewogen.

Die Mitteilung der Versuchsergebnisse in der Fig. 2 (Feld b) ist wieder in der Weise erfolgt, daß als Wert c_2 die Anzahl mg gelösten SiO_2 pro Liter angegeben ist; die von uns in 200 ccm analytisch festgestellte SiO_2-Menge, wie sie bei unseren mit 3 g Grundsubstanz und 500 ccm Lösungsmittel angesetzten Versuchen resultierte, müßte mit 5 multipliziert werden, um den Wert c_2 zu ergeben.

7. Die Aufnahme der Röntgenbilder.

Es wurden Pulveraufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer gemacht. Hierbei wurde mit filtrierter Kupferstrahlung und einer Kamera vom Durchmesser = 57,3 mm gearbeitet. Im allgemeinen betrug die Spannung 52000 Volt und die Stromstärke 10 mA. Das Stäbchen wurde in der üblichen Weise durch Vermengung mit Kollolith hergestellt. Die Stäbchendicke ($= 2\varrho$) lag bei den einzelnen Aufnahmen in den Grenzen von 0,41 bis 0,59 mm, die Belichtungsdauer ($= \tau$) in den Grenzen von 10 bis 16 Stunden. Bei der Mitteilung der Ergebnisse ist für jede Aufnahme der Wert für 2ϱ und τ angegeben.

8. Die Ausführung der Sorptionsmessungen mit Gasen und Dämpfen als Sorptiva.

Die Versuche mit Methanoldampf als Sorptiv wurden in der gleichen Anordnung und in derselben Weise durchgeführt, wie sie von uns bereits früher[29]) beschrieben worden sind. Grundsätzlich ähnlich wurden diejenigen Versuche ausgeführt, bei welchen Schwefeldioxydgas als Sorptiv verwendet wurde; hier wurde das Vorratsgefäß K_2 nach mehrfachem Ausspülen mit Schwefeldioxyd

[29]) 110. Mitteilung: G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938), insbesondere S. 260—263 (Abb. 10).

zu Beginn der Versuchsreihe mit diesem Gas gefüllt. Bei den Versuchen, bei welchen Chlorwasserstoffgas als Sorptiv verwendet wurde, wurde die Versuchsanordnung in der folgenden Weise abgeändert: An das Gefäß K_2 wurde unterhalb des Hahnes H_2 ein seitlich abzweigendes, nach oben gerichtetes Glasrohr angeschmolzen, dessen vertikaler Teil mit einem Dreiweghahn H_{11} abgeschlossen war. Dadurch wurde es ermöglicht, den Raum K_2 mit einem oberhalb des Hahnes H_{11} angeschmolzenen Trichter T oder mit dem Außenraum in Verbindung zu bringen, durch welch letzteren ein Überschuß von Chlorwasserstoffgas weggeführt werden konnte; bei den Sorptionsmessungen waren diese beiden Kommunikationsmöglichkeiten von dem Hahn H_{11} verschlossen. Das Gefäß K_2 wurde mit Merck'schem Kochsalz beschickt. In den Trichter T wurde reine konzentrierte Schwefelsäure eingeführt. Vor dem Eintropfen der Schwefelsäure in das Gefäß K_2 wurde dieses evakuiert.

Von jedem zu untersuchenden Sorbens (= in bestimmter Weise vorerhitzter Kaolin) wurde in das Gefäß A eine solche Menge eingewogen, daß die Grundsubstanz (= nicht verflüchtigbarer Anteil) = 0,100 g betrug. Hierauf wurde dieses Gefäß mit Hilfe des durch Quecksilber abgedichteten Schliffes S an die Apparatur befestigt. Dann wurde die Apparatur bis auf 1 mm evakuiert. Nun wurde die Quecksilberdampfpumpe in Tätigkeit gesetzt und gleichzeitig das Gefäß A durch Einsenken in ein Bad auf 75° erwärmt. Die Dauer dieses Temperaturanstiegs betrug immer $7^1/_2$ Minuten. Sobald diese Temperatur erreicht war, wurde das Gefäß in ein Bad von 23,0° eingesenkt, bei welcher Temperatur sämtliche Sorptionsmessungen mit Gasen ausgeführt wurden. Nach diesem Einsenken, also vor dem Beginn der eigentlichen Sorptionsmessungen, wurde immer bei 23,0° 30 Minuten lang evakuiert. Dann wurde die Sorptions-Isotherme wie schon früher beschrieben[29]) aufgenommen.

Bei der Mitteilung der Ergebnisse (Fig. 6) ist die bei einem bestimmten Gleichgewichtsdruck p von dem Bodenkörper aufgenommene Menge des Sorptivs = n definiert als die Anzahl Millimole des betreffenden Gases, welche von einer solchen Menge des Bodenkörpers aufgenommen wurde, die 1 g glühbeständiger Substanz enthält. Es sind also die unmittelbar bei unseren Versuchen adsorbierten Gasmengen mit 10 multipliziert. Die vorliegende Art der Untersuchung wurde an Präparaten vorgenommen, welche aus dem Kaolin II entstanden sind. Die so untersuchten Präparate sind identisch mit denjenigen, deren Löslichkeitseigenschaften in der Fig. 3 wiedergegeben sind.

9. Die Ausführung der Sorptionsmessungen mit gelösten Farbstoffen als Sorptiv.

In einem Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt wurden a Gramm des Präparates gebracht. Hierbei bedeutet a die Anzahl Gramm, die in der Einwaage an nicht verflüchtigbarer Substanz enthalten waren. Der Erlenmeyerkolben mit der Einwaage wurde zunächst in den auf 25,0° gehaltenen Thermostaten eingesenkt; bei dieser Temperatur wurden alle Sorptionsmessungen mit gelösten Farbstoffen als Sorptiva durchgeführt. Hierauf wurden 50 ccm einer auf 25° vorgewärmten Methylenblaulösung zugesetzt, welche 0,2Millimole Farbstoff ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 5\,H_2O$) im Liter enthielt. Der Farbstoff wurde von Schering-Kahlbaum, Berlin, bezogen und war frei von $ZnCl_2$. In allen Fällen wurde das Gefäß mit der Flüssigkeit im Thermostaten während 30 Minuten in stets der gleichen Weise automatisch gerührt. Dann wurde das Gefäß dem Thermostaten entnommen und an der Wasserleitung rasch gekühlt. Nach dem Absitzen des Kaolins wurde die Lösung abgegossen und 10 Minuten zentrifugiert. Der Gehalt des in der nunmehr klaren Lösung noch vorhandenen Farbstoffes wurde durch kolorimetrischen Vergleich gegen eine Farbstofflösung von bekannter Konzentration festgestellt. Im allgemeinen wurde jeder Versuch mit drei verschiedenen Einwaagen (a = 0,100 g bzw. 0,150 bzw. 0,200 g) ausgeführt und aus diesen Beobachtungen die in der Fig. 6 (Feld b) gegebene Darstellung abgeleitet.

10. Die Ergebnisse der an dem Kaolin I ausgeführten Untersuchungen.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 2 dargestellt. Allen Feldern gemeinsam ist die Abszisse, auf welcher die Temperatur der Vorerhitzung = t_1 aufgetragen ist. Auf der zum Felde a gehörenden Ordinate sind die Werte von c_1, welche sich auf die Löslichkeiten der Tonerde in Salzsäure beziehen, aufgetragen; wir bezeichnen mit c_1 die Konzentration an Al_2O_3 in der Salzsäure nach vollendetem Löslichkeitsversuch, wobei wir hier unter Konzentration die Anzahl Milligramme Al_2O_3 pro 1 Liter Lösung verstehen (vgl. Abschnitt 5, letzter Absatz). Auf der zum Felde b gehörenden Ordinate sind in einem größeren Maßstab die Werte von c_2 aufgetragen, wobei wir mit c_2 in analoger Weise wie vorhin die Kon-

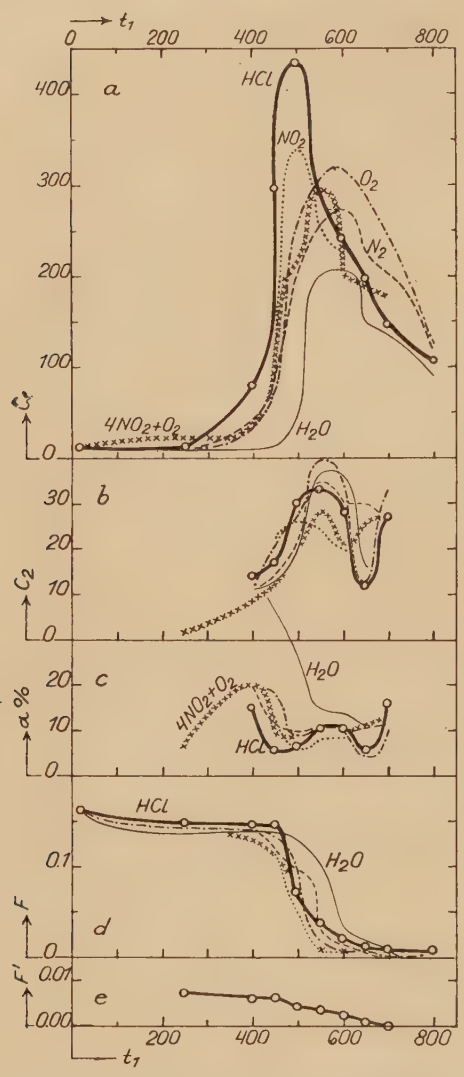


Fig. 2. Die in Salzsäure lösbare Tonerde (Feld a) und Kieselsäure (Feld b) nach einer Vorbehandlung des Kaolins I bei einer Temperatur t_1 (Abszisse) in Gegenwart verschiedener Fremdgase.

zentration (mg-Liter) der in Lösung gegangenen Kieselsäure (SiO_2) bezeichnen (vgl. Abschnitt 6, letzter Absatz). Die Ordinate des Feldes c bezeichnet die Werte für α, wobei $\alpha = 100\, c_2/(c_1 + c_2)$ gesetzt ist, somit also angibt, wieviel Prozente der insgesamt in Lösung gegangenen glühbeständigen Substanz aus SiO_2 bestehen. Die Ordinate des Feldes d gibt den Wert F an, welcher die Anzahl Gramm verflüchtigbarer Substanz (praktisch also Wasser) bezeichnet, welche zu je 1 Gramm der glühbeständigen Substanz (also $Al_2O_3 \cdot 2\, SiO_2$) gehören. Der Prozentgehalt an verflüchtigbarer Substanz ist somit durch den Ausdruck $100\, F/(F + 1)$ gegeben. In dem Wert F ist nicht enthalten die Menge des Fremdgases, welche das Präparat während seiner Vorbehandlung bei der Temperatur t_1 (adsorptiv) aufgenommen hat. Für die im Chlorwasserstoffstrom erhitzten Präparate ist dieser Wert als F' (mit der analogen Definition wie F) in dem Felde e in einem stark vergrößerten Maßstab aufgenommen. Die im $(4\,NO_2 + O_2)$-Gasstrom auf t_1 vorerhitzten Präparate sorbierten auf 1 Gramm Grundsubstanz bei

$t_1 =$	200°	400°	450°	500°
F'' (= Gramm NO_2) =	0,015	0,0145	0,0135	0,00

und für die im NO_2-Strom hergestellten Präparate sind die Wertpaare

$t_1 =$	450°	500°	550°
F'' (= Gramm NO_2) =	0,06	0,031	0,00.

Auch für die im $(4\,NO_2 + O_2)$- bzw. im NO_2-Strom vorerhitzten Präparate ist bei der Angabe ihrer F-Werte (Fig. 2, Feld d) der von den adsorbierten Fremdgasen herrührende Anteil nicht mit inbegriffen.

Die auf die im HCl-Gasstrom vorerhitzten Kaolinproben sich beziehenden Kurven sind stark voll, die auf die im H_2O-Dampf hergestellten, schwach voll, auf die im N_2-Strom schwach gestrichelt, auf die im O_2-Strom schwach strichpunktiert, auf die im NO_2-Strom punktiert und auf die im $NO_2 + O_2$-Strom hergestellten Präparate bezüglichen Kurven sind gekreuzelt eingezeichnet.

11. Die Ergebnisse der an den Kaolinen II und III ausgeführten Löslichkeitsversuche.

In der Fig. 3 sind in dem gleichen Koordinatensystem und mit den in gleicher Weise definierten Größen $(= c_1)$ wie in dem Felde a der Fig. 2 die Lösbarkeiten der Tonerde in Salzsäure bzw. Schwefelsäure eines auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzten Kaolins II gezeichnet (vgl. Abschnitt 5, letzter Absatz). Bei jeder Kurve ist das bei der Vorerhitzung anwesende Gas in eckigen Klammern und daneben das bei der betreffenden Versuchsreihe verwendete Lösungsmittel in runden Klammern beigefügt. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die in der Luft vorerhitzten, die gestrichelt gezeichneten Kurven auf die im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Kaolin-Präparate.

In der gleichen Weise wie in der Fig. 3 sind in den Feldern a und b der Fig. 4 die Lösbarkeiten der Tonerde in Präparaten gezeichnet, welche aus dem Kaolin III durch Vorerhitzung entstanden sind. Das Feld a bezieht sich auf die Lösbar-

keiten in Salzsäure, das Feld b auf diejenigen in Schwefelsäure. In diesen beiden Feldern sind die, die an der Luft vorerhitzten Präparate betreffenden Kurven voll, die den in Schwefeldioxyd vorerhitzten Präparaten zukommenden Kurven strichpunktiert gezeichnet. Für Ver-

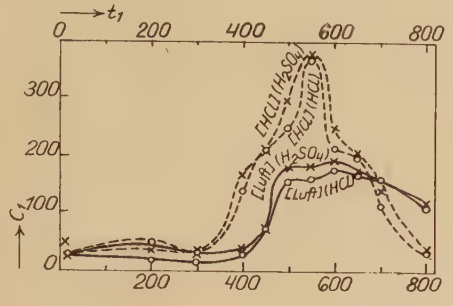


Fig. 3. Die in Salzsäure bzw. Schwefelsäure lösbare Tonerde (= c_1 auf der Ordinate) nach einer Vorbehandlung des Kaolins II bei einer Temperatur t_1 (Abszisse) in Gegenwart von Luft bzw. Chlorwasserstoffgas.

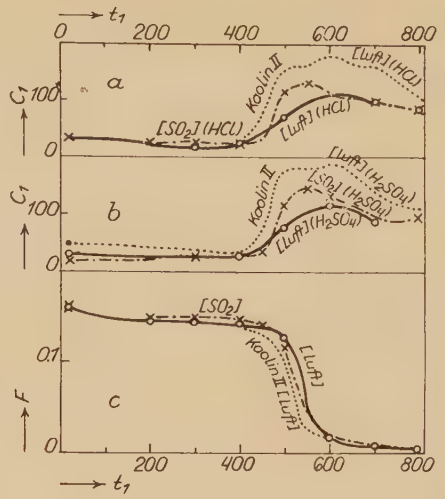


Fig. 4. Die in Salzsäure (Feld a) bzw. Schwefelsäure (Feld b) lösbare Tonerde (c_1 auf den Ordinaten) nach einer Vorbehandlung des Kaolins III bei einer Temperatur t_1 (Abszisse) in Gegenwart von Luft bzw. Schwefeldioxyd.

gleichszwecke sind schwach punktiert die Lösbarkeiten der Tonerde eingezeichnet, welche bei den Präparaten beobachtet wurden, die durch Erhitzen an der Luft aus dem Kaolin II entstanden sind; die so gekennzeichnete Kurve des Feldes a bezieht sich auf die Lösbarkeiten in Salzsäure, diejenige des Feldes b auf die Lösbarkeiten in Schwefelsäure (vgl. Fig. 3). Das Feld c der Fig. 4 stellt die Abnahme des Wassergehaltes im Verlaufe einer ansteigenden Vorerhitzungstemperatur in der gleichen Weise dar, wie dies im Felde d der Fig. 2 und im Felde a der Fig. 6 dargestellt ist. Die voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf die durch Vorerhitzung an der Luft, die strichpunktierte Kurve auf die durch Vorerhitzung im Schwefeldioxydgas aus dem Kaolin III entstandenen Präparate. Auch hier ist für Vergleichszwecke punktiert die Kurve eingezeichnet, welche sich auf die Präparate bezieht, die durch Erhitzung an der Luft aus dem Kaolin II entstanden sind.

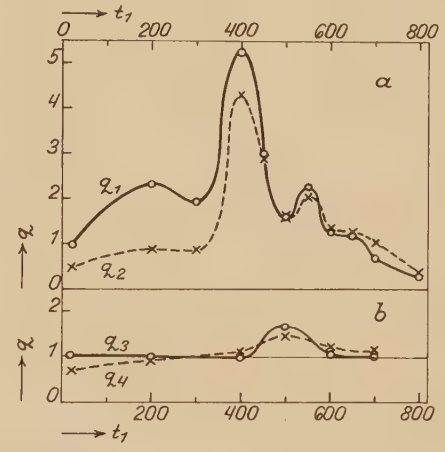


Fig. 5. Verhältnis der Tonerde-Lösbarkeiten von Kaolinpräparaten, welche im HCl- bzw. SO_2-Gas vorerhitzt wurden, zu den in der gleichen Weise beobachteten Tonerde-Lösbarkeiten der gleichen, jedoch an der Luft vorerhitzten Kaolinpräparate.

In der Fig. 5 gibt das Feld a Kurven, welche sich auf Präparate beziehen, welche durch Vorerhitzung des Kaolins II, und das Feld b Kurven, welche sich auf Präparate beziehen, die durch Vorerhitzung des Kaolins III entstanden sind. In beiden Fällen handelt es sich um Rechenwerte, denen die in der Fig. 3 bzw. 4 mitgeteilten Daten zugrunde liegen. Auf der Abszisse der Fig. 5 ist so wie in allen vorangehenden Figuren die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$ aufgetragen. Bezeichnet man die Lösbarkeit der Tonerde irgendeines in einem Fremdgas (z. B. HCl) vorerhitzten Kaolins mit c und die Lösbarkeit in dem gleichen Lösungsmittel des in der gleichen Weise, bei der gleichen Temperatur, jedoch an der Luft vorerhitzten Präparates mit c', so ist das Verhältnis $c/c' = q$ auf der Ordinate aufgetragen. Im besonderen bedeutet

$q_1 = [HCl](HCl)/[Luft](HCl)$,

$q_2 = [HCl](H_2SO_4)/[Luft](H_2SO_4)$,

$q_3 = [SO_2](HCl)/[Luft](HCl)$ und

$q_4 = [SO_2](H_2SO_4)/[Luft](H_2SO_4)$. Vorangehend

ist die Bezeichnung des bei der Vorerhitzung anwesenden Fremdgases in eckige Klammern, die Bezeichnung des bei den Löslichkeitsversuchen verwendeten Lösungsmittels in runde Klammern gesetzt. So entnimmt man also beispielsweise der Kurve q_1 der Fig. 5, daß aus unserem bei 400° im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Kaolin in der bei unseren Versuchen verwendeten wässerigen Salzsäure 5,3mal soviel Tonerde in Lösung gegangen ist, als es unter den gleichen Versuchs- und Darstellungsbedingungen bei unserem an der Luft vorerhitzten Kaolin der Fall war.

12. Die Ergebnisse der an dem Kaolin II ausgeführten Sorptionsmessungen.

In den folgenden Tabellen I bis VI sind die Ergebnisse der Sorptionsmessungen mitgeteilt. Jede Tabelle bezieht sich auf das Verhalten einer Reihe von Präparaten gegenüber einem bestimmten Sorptiv. Die innerhalb ein und derselben Tabelle aufgenommenen Präparate unterscheiden sich untereinander durch nichts anderes als durch die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$. In dem Kopf einer jeden Tabelle ist angegeben, in welchem Gas die Vorerhitzung stattfand und gegenüber welchem Gas (Sorptiv) die Sorption bei 23,0° ausgeführt wurde. Die erste Reihe einer jeden Tabelle gibt die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$ an. Die erste Kolonne einer jeden Tabelle gibt den beobachteten Gleichgewichtsdruck $= p$ (mm) des Sorptivs an. Die übrigen Zahlen der Tabelle geben an, wieviel Millimole ($= n$) des Sorptivs von dem Bodenkörper, der 1 g glühbeständige Grundsubstanz enthielt, bei dem Gleichgewichtsdruck p sorbiert wurden. Je eine Kolonne einer jeden Tabelle bezieht sich also auf das gleiche Präparat und gibt seine Adsorptions-Isotherme an.

Die in den Tabellen I bis VI angegebenen Werte sind in folgender Weise zustandegekommen: Die Adsorptions-Isotherme wurde für jedes Präparat gegenüber jedem Sorptiv etwa in den Grenzen von $p = 0{,}3$ bis 86 mm durch 12 bis 14 Punkte experimentell festgelegt. Aus der auf dieser Grundlage in einem großen p/n-Diagramm gezeichneten Kurve wurden die n-Werte für die in den Tabellen angegebenen p-Werte durch Interpolation ermittelt.

Tabelle I. Präparatenreihe an [Luft] vorerhitzt. Sorptiv: (CH_3OH).

$t_1 =$	20°	200°	300°	400°	500°	600°	650°	700°
$p = 1$	0,137	0,076	0,065	0,044	0,027	0,034	0,027	0,021
2	0,163	0,102	0,079	0,053	0,035	0,046	0,040	0,030
3	0,182	0,118	0,090	0,058	0,039	0,052	0,047	0,035
4	0,197	0,130	0,097	0,062	0,043	0,057	0,052	0,037
5	0,210	0,140	0,102	0,065	0,047	0,061	0,055	0,040
10	0,254	0,177	0,125	0,082	0,061	0,077	0,070	0,050
15	0,291	0,208	0,146	0,098	0,075	0,095	0,084	0,062
20	0,324	0,238	0,172	0,115	0,088	0,109	0,097	0,074
25	0,350	0,267	0,200	0,131	0,102	0,124	0,115	0,086
30	0,376	0,294	0,227	0,151	0,118	0,144	0,133	0,099
40	0,433	0,350	0,280	0,210	0,158	0,188	0,178	0,135
50	0,495	0,413	0,345	0,285	0,218	0,246	0,234	0,202
60	0,593	0,510	0,455	0,380	0,284	0,325	0,325	0,294
70	0,712	0,635	0,654	0,488	0,370	0,430	0,407	0,387

Tabelle II. Präparatenreihe an [Luft] vorerhitzt. Sorptiv: (HCl).

$t_1 =$	20°	200°	300°	400°	500°	600°	650°	700°
$p = 1$	0,019	0,030	0,040	0,021	0,011	0,0062	0,0092	0,0028
2	0,021	0,034	0,047	0,025	0,014	0,0066	0,0108	0,0037
3	0,023	0,037	0,049	0,028	0,016	0,0070	0,0120	0,0044
4	0,024	0,040	0,052	0,030	0,018	0,0075	0,0131	0,0049
5	0,025	0,042	0,054	0,031	0,020	0,0081	0,0140	0,0055
10	0,028	0,050	0,066	0,037	0,026	0,0116	0,0182	0,0083
15	0,032	0,056	0,078	0,043	0,033	0,0153	0,0232	0,0110
20	0,037	0,062	0,090	0,051	0,039	0,0191	0,0330	0,0142
25	0,041	0,070	0,097	0,063	0,044	0,0238	0,0417	0,0176
30	0,045	0,078	0,104	0,074	0,049	0,0294	0,0455	0,0210
40	0,052	0,094	0,119	0,090	0,060	0,0445	0,0513	0,0316
50	0,065	0,109	0,134	0,101	0,076	0,0560	0,0625	0,0446
60	0,075	0,121	0,148	0,114	0,092	0,0677	0,0808	0,0574
70	0,084	0,128	0,158	0,132	0,110	0,0805	0,0924	0,0718

Tabelle III. Präparatenreihe an der [Luft] vorerhitzt. Sorptiv: (SO_2).

t_1 =	20°	200°	300°	400°	500°	600°	650°
$p = 1$	0,0080	0,0087	0,0108	0,0052	0,0037	0,0013	0,0007
2	0,0112	0,0151	0,0170	0,0081	0,0056	0,0024	0,0018
3	0,0135	0,0185	0,0217	0,0103	0,0070	0,0034	0,0029
4	0,0150	0,0232	0,0250	0,0123	0,0085	0,0043	0,0039
5	0,0161	0,0259	0,0284	0,0140	0,0096	0,0052	0,0050
10	0,0215	0,0378	0,0390	0,0260	0,0151	0,0096	0,0088
15	0,0260	0,0465	0,0453	0,0264	0,0200	0,0138	0,0133
20	0,0305	0,0536	0,0507	0,0323	0,0246	0,0177	0,0168
25	0,0353	0,0594	0,0562	0,0377	0,0285	0,0216	0,0205
30	0,0397	0,0637	0,0614	0,0432	0,0328	0,0256	0,0244
40	0,0482	0,0736	0,0725	0,0540	0,0425	0,0338	0,0320
50	0,0580	0,0853	0,0843	0,0646	0,0520	0,0434	0,0420
60	0,0696	0,0972	0,0957	0,0800	0,0626	0,0535	0,0520
70	0,0830	0,1083	0,1068	0,0967	0,0737	0,0646	0,0620

Tabelle IV. Präparatenreihe in [HCl]-Gas vorerhitzt. Sorptiv: (CH_3OH).

t_1 =	20°	200°	300°	400°	500°	600°	650°	700°
$p = 1$	0,122	0,095	0,073	0,081	0,035	0,030	0,024	0,023
2	0,174	0,139	0,123	0,108	0,046	0,040	0,031	0,032
3	0,221	0,175	0,165	0,128	0,054	0,045	0,035	0,039
4	0,263	0,207	0,192	0,146	0,061	0,049	0,039	0,043
5	0,291	0,236	0,215	0,163	0,068	0,052	0,043	0,047
10	0,390	0,330	0,289	0,242	0,092	0,064	0,056	0,061
15	0,466	0,408	0,345	0,297	0,103	0,076	0,068	0,074
20	0,540	0,470	0,407	0,338	0,132	0,085	0,080	0,087
25	0,605	0,533	0,470	0,377	0,153	0,097	0,094	0,100
30	0,671	0,596	0,526	0,418	0,177	0,113	0,110	0,113
40	0,810	0,763	0,680	0,520	0,255	0,158	0,147	0,146
50	0,970	0,936	0,865	0,715	0,348	0,211	0,211	0,200
60	1,145	1,125	1,056	0,950	0,453	0,289	0,303	0,280
70	1,370	1,395	1,290	1,140	0,588	0,397	0,435	0,415

Tabelle V. Präparatenreihe in [HCl]-Gas vorerhitzt. Sorptiv: (HCl).

t_1 =	20°	200°	300°	400°	500°	600°	650°	700°
$p = 1$	0,0044	0,0091	0,0101	0,0001	0,0081	0,0032	0,0040	0,0011
2	0,0055	0,0100	0,0135	0,0004	0,0098	0,0049	0,0053	0,0022
3	0,0064	0,0112	0,0165	0,0015	0,0115	0,0062	0,0055	0,0026
4	0,0071	0,0134	0,0190	0,0026	0,0132	0,0072	0,0056	0,0028
5	0,0079	0,0144	0,0210	0,0036	0,0149	0,0081	0,0058	0,0030
10	0,0119	0,0195	0,0288	0,0086	0,0234	0,0126	0,0075	0,0050
15	0,0156	0,0225	0,0355	0,0180	0,0300	0,0170	0,0111	0,0090
20	0,0194	0,0238	0,0421	0,0245	0,0357	0,0210	0,0144	0,0125
25	0,0235	0,0265	0,0500	0,0308	0,0416	0,0248	0,0182	0,0150
30	0,0290	0,0315	0,0595	0,0398	0,0475	0,0285	0,0224	0,0180
40	0,0400	0,0435	0,0822	0,0598	0,0646	0,0382	0,0311	0,0245
50	0,0527	0,0580	0,1075	0,0797	0,0863	0,0482	0,0415	0,0342
60	0,0675	0,0730	0,1374	0,0960	0,1083	0,0583	0,0532	0,0468
70	0,0852	0,0885	0,1690	0,1158	0,1346	0,0893	0,0664	0,0620

Die Ergebnisse dieser und anderer Sorptionsversuche an dem aus den Kaolin II hergestellten Präparaten sind in der Fig. 6 dargestellt. Allen Feldern gemeinsam ist die Abszisse, auf welcher die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$ aufgetragen ist. Die Kurven, welche sich auf die durch Vorerhitzung an der Luft entstandenen Präparate beziehen, sind voll, diejenigen, die sich auf die im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Präparate beziehen, sind gestrichelt gezeichnet. Das bei der Vorerhitzung anwesende Gas ist in eckigen Klammern angegeben, z. B. [HCl]; das bei den Sorptionsversuchen als Sorptiv verwendete Gas ist in runden Klammern vermerkt.

Tabelle VI. Präparatenreihe in [HCl]-Gas vorerhitzt. Sorptiv: SO_2.

t_1 =	20°	200°	300°	400°	500°	600°	700°
$p = 1$	0,0001	0,0007	0,0006	0,0032	0,0026	0,0024	0,0002
2	0,0003	0,0020	0,0018	0,0064	0,0042	0,0041	0,0004
3	0,0008	0,0034	0,0022	0,0090	0,0055	0,0057	0,0007
4	0,0015	0,0046	0,0044	0,0104	0,0067	0,0071	0,0012
5	0,0022	0,0057	0,0054	0,0119	0,0079	0,0083	0,0018
10	0,0047	0,0105	0,0108	0,0190	0,0128	0,0132	0,0052
15	0,0073	0,0140	0,0140	0,0250	0,0173	0,0167	0,0086
20	0,0104	0,0180	0,0183	0,0310	0,0217	0,0203	0,0122
25	0,0140	0,0215	0,0223	0,0370	0,0256	0,0240	0,0156
30	0,0178	0,0249	0,0267	0,0425	0,0303	0,0280	0,0195
40	0,0256	0,0336	0,0377	0,0535	0,0394	0,0369	0,0270
50	0,0355	0,0442	0,0509	0,0650	0,0483	0,0458	0,0340
60	0,0447	0,0566	0,0630	0,0793	0,0588	0,0548	0,0456
70	0,0534	0,0706	0,0718	0,0937	0,0701	0,0637	0,0560

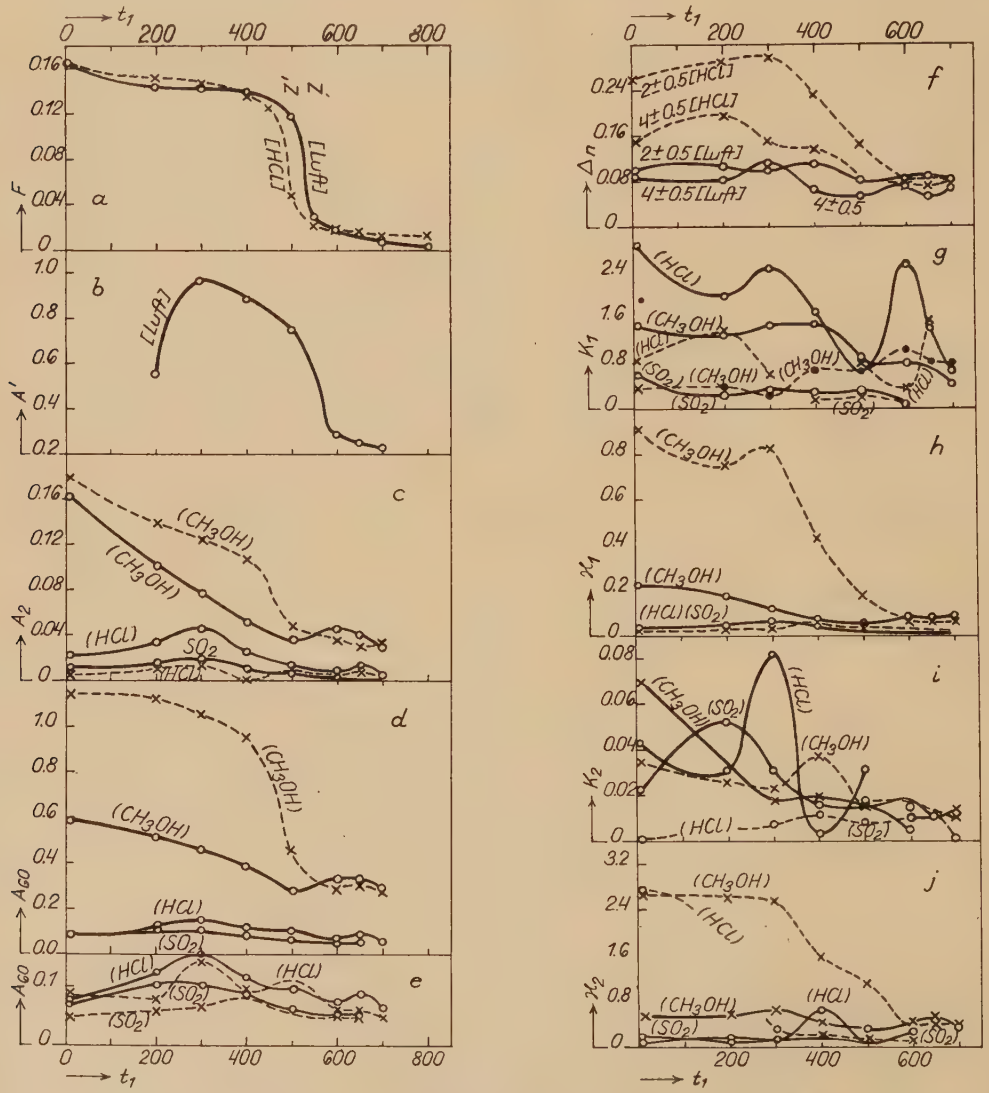


Fig. 6. Die Sorptionsfähigkeiten nach einer Vorbehandlung des Kaolins II bei einer Temperatur (t_1) in Gegenwart von Luft bzw. Chlorwasserstoffgas.

Auf der zum Felde a gehörenden Ordinate sind die Werte von F aufgetragen; wir bezeichnen mit F den Wert, welcher die Anzahl Gramm verflüchtigbarer Substanz (praktisch also Wasser) angibt, welche zu je 1 Gramm der glühbeständigen Substanz (also $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) gehören. Mit Z bzw. Z' ist die Temperatur bezeichnet, bis zu welcher die Vorerhitzung gesteigert werden muß ($t_1 = 550$ bzw. 500°), damit die Röntgenaufnahmen des in der Luft bzw. im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Präprates einen vollständigen Zusammenbruch des Kaolin-Kristallgitters anzeigen. Auf der zum Felde b gehörenden Ordinate ist als A' die Anzahl Gramm Methylenblau eingetragen, welche von einem Kaolinpräparat mit der glühbeständigen Grundsubstanz = 1 g aus der Methylenblaulösung bei 25,0° sorbiert wurde, wenn die Konzentration der Flüssigkeit nach der Einstellung auf das Sorptionsgleichgewicht = 0,120 Millimole Methylenblau pro Liter betrug. Hierbei wurde den Berechnungen die Formel $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 5\,H_2O$ für Methylenblau zugrunde gelegt. Die Versuche wurden durchgeführt, indem eine Einwaage, welche a g glühbeständiger Grundsubstanz enthielt, mit 50 ccm einer Methylenblaulösung versetzt und so, wie im Abschnitt 9 angegeben, die sorbierte Menge Methylenblau bestimmt wurde. Von jedem Präparat wurden die Versuche mit drei verschiedenen Einwaagen, nämlich $a = 0{,}1000$ bzw. 0,1500 bzw. 0,2000 g ausgeführt. Durch Interpolation wurde derjenige a-Wert = a' festgestellt, bei welchem im Sorptionsgleichgewicht die Konzentration in der Lösung 0,120 Millimole Methylenblau pro Liter beträgt. Die von a' sorbierte Menge Methylenblau (Gramm) bezogen auf $a = 1$ Gramm Grundsubstanz ist in dem Feld b als Wert A' (Ordinate) aufgetragen. Um hier zu vergleichbaren Werten zu gelangen, ist es notwendig, die Präparate nach dem Vorerhitzen in stets der gleichen Weise zu sieben. — Auf der zum Felde c gehörenden Ordinate ist als A_2 die Anzahl Millimole sorbierten Gases (CH_3OH bzw. HCl bzw. SO_2) eingetragen, welche von einem Kaolinpräparat mit der glühbeständigen Grundsubstanz = 1 g aus der Gasphase bei 23,0° sorbiert wurde, wenn der Gasdruck des Sorptivs im Sorptionsgleichgewicht = p = 2,0 mm betrug. In der gleichen Weise sind auf den zu den Feldern d gehörenden Ordinaten als A_{60} die einem Gleichgewichtsdruck = p = 60 mm entsprechenden Werte eingetragen. Allen Kurven der Felder c und d liegen die in den Tabelle I bis VI mitgeteilten Beobachtungen zugrunde. In dem Felde c sind diejenigen Versuchsergebnisse, welche sich auf die im [HCl]-Gas vorerhitzten Präparate und auf (SO_2) als Sorptiv beziehen, nicht eingezeichnet; die A_2-Werte sind bei dieser Versuchsreihe sehr niedrig und erreichen bei etwa 400° mit $A_2 = 0{,}003$ ein niedriges und flaches Maximum. Auch in dem Felde d konnten nicht alle Kurven untergebracht werden; die daselbst fehlenden Kurven sind mit den in dieses Gebiet fallenden Kurven des Feldes d in einem in bezug auf die Werte von A_{60} vergrößerten Maßstab in das Feld e eingezeichnet.

13. Die Kapillarstrukturkurven.

In dem Felde f der Fig. 6 sind auf der Ordinate die Werte für Δn eingetragen. Wir verstehen unter Δn die Anzahl Millimole flüssigen Methanols, welche in solchen Kapillaren Platz haben, deren Durchmesser = D innerhalb der Grenzen $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ bzw. $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegt; diese Zahlen beziehen sich auf eine solche Menge Kaolin, welche 1 g unverglühbarer Grundsubstanz enthält. Man kann also dieser Figur entnehmen, wie sich das Volumen von schmaleren ($D \cdot 10^7 = 2 \pm 0{,}5$ cm) und von breiteren ($D \cdot 10^7 = 4 \pm 0{,}5$ cm) Kapillaren im Verlauf der fortschreitenden Erhitzung ändert.

Die experimentelle Grundlage für diese Art der Darstellung gaben die mit Methanol als Sorptiv ausgeführten Versuche (Tabellen I und IV), insoweit der Gleichgewichtsdruck = p größer als etwa 30 mm ist. Bei diesen verhältnismäßig hohen Drucken kann mit Sicherheit angenommen werden, daß das dampfförmige Methanol mit flüssigem, in den Kapillaren kondensiertem Methanol im Gleichgewicht steht. Eine Festlegung der Grenzen, in welchen ein so gekennzeichneter Gleichgewichtszustand vorliegt, kann der bildlichen Darstellung in dem Langmuirschen Koordinatensystem entnommen werden (vgl. hierzu die Erläuterungen zu den Feldern g bis j). Da bei den beiden anderen von uns als Sorptiva benützten Gasen (HCl und SO_2) eine Kondensation in den Kapillaren des Sorbens kaum in Betracht kommt, scheiden die diesbezüglichen Versuche bei der Berechnung der Δn-Werte aus[30]). Die Berechnung der in dem Felde f dargestellten Δn-Werte aus unseren Beobachtungen über die Methanolsorption geschah in der folgenden Weise: Zwischen dem Dampfdruck = p(mm), den ein in einer Kapillaren befindliches flüssiges Methanol hat und dem Durchmesser dieser Kapillare = D (cm) besteht

[30]) Über Berechnung und bildliche Darstellung vgl. auch G. F. Hüttig, 66. Mitteilung, Kolloid-Beih. 39, 288 (1934).

bei 20° nach P. Kubelka[31]) die Beziehung

$$D = \frac{0{,}76 \cdot 10^{-7}}{\log (96/p)}.$$

Wenn also

$D \cdot 10^7 = 0{,}5 \quad 1{,}5 \quad 2{,}5 \quad 3{,}5 \quad 4{,}5 \quad 5{,}5$ cm ist, so ist $p = 2{,}90 \quad 29{,}90 \quad 47{,}68 \quad 58{,}23 \quad 65{,}05 \quad 69{,}84$ mm.

Wenn man also an Hand der Daten der Tabellen I und IV für irgendein Präparat festgestellt hat, daß z. B. bei einer Steigerung des Druckes von 58,23 mm auf 65,05 mm von dem Bodenkörper Δn Millimole Methanol aufgenommen wurden, so weiß man, daß in dem Bodenkörper der Raum der Kapillaren mit einem zwischen $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm (also $D \cdot 10^7$ cm $= 4{,}0 \pm 0{,}5$) liegenden Durchmesser gleich der Raumbeanspruchung von Δn Millimolen Methanol ist; bei den vorliegenden Untersuchungen kommt es weniger auf eine möglichst exakte Bestimmung der Absolutwerte für Δn an, als vielmehr auf den Sinn, in welchem sich dieser Wert bei allmählich gesteigerter Vorerhitzung des Präparates ändert. Unter gewöhnlichen Verhältnissen erfüllt bei 20° ein Millimol Methanol den Raum von 0,04046 ccm.

14. Die Angaben über die Qualität und Quantität der adsorbierenden Stellen nach der Theorie von Langmuir.

In den Feldern g, h, i und j der Fig. 6 sind die unmittelbaren Beobachtungen, wie sie in den Tabellen I—VI wiedergegeben sind, entsprechend der Adsorptionstheorie von Langmuir[32]) ausgewertet und dargestellt. Die Anwendung dieses Vorstellungskreises auf unsere Beobachtungen führt zu dem Ergebnis, daß jedem der von uns untersuchten Präparate zwei Arten von adsorbierenden Stellen eigen sind[33]): Diejenigen, welche schon bei sehr niedrigen Drucken abgedeckt werden, deren Qualität als Adsorbens also vergleichsweise sehr gut, ihre Anzahl aber relativ gering ist, und die wir als „adsorbierende Stellen der ersten Art" oder einfach als „besser adsorbierende Stellen" bezeichnen wollen; hiervon verschieden sind diejenigen Stellen, welche erst abgedeckt werden, wenn die qualitativ „besser adsorbierenden Stellen" abgesättigt sind, welche also vergleichsweise durch eine schlechtere Qualität, hingegen aber eine größere Quantität gekennzeichnet sind, und die wir die „adsorbierenden Stellen der zweiten Art" oder kurz die „schlechter adsorbierenden Stellen" nennen wollen. Die Qualität und die Quantität beider Arten adsorbierender Stellen ist von Präparat zu Präparat und von Adsorptiv zu Adsorptiv individuell verschieden. Die Veränderungen, welche die Qualitäten und Quantitäten der adsorbierenden Stellen im Verlaufe der fortschreitenden Erhitzung an der Luft bzw. im Chlorwasserstoffstrom gegenüber CH_3OH, HCl und SO_2 als Adsorptiva erleiden, sind in den Feldern g bis j dargestellt, indem auf der Ordinate des Feldes g als K_1 die Qualität der besser adsorbierenden Stellen, des Feldes h als $\varkappa_1$ die Quantität (Anzahl) der besser adsorbierenden Stellen, des Feldes i als K_2 die Qualität der schlechter adsorbierenden Stellen und des Feldes j als $\varkappa_2$ die Quantität der schlechter adsorbierenden Stellen aufgetragen ist.

Die Berechnung der Werte für K_1, $\varkappa_1$, K_2 und $\varkappa_2$ aus den beobachteten Daten (Tabellen I—VI) erfolgte für jedes einzelne Präparat in der folgenden Weise: Falls für den Adsorptionsvorgang sehr einfache Voraussetzungen zutreffen (nur adsorbierende Stellen einer bestimmten konstanten Qualität, monomolekularer Belag durch das Sorptiv auf der Oberfläche des Adsorbens u. a.), so müssen sich die an ein und demselben Präparat bei den Adsorptionsgleichgewichten beobachteten p/n-Wertpaare durch eine Gleichung

$$\frac{p}{n} = \frac{p}{\varkappa} + \frac{1}{\varkappa K}$$

wiedergeben lassen. Hierbei bedeuten p den Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs (z. B. CH_3OH), n die Menge des von dem Adsorbens

[31]) P. Kubelka, Kolloid-Z. **55**, 129 (1931); P. Kubelka und M. Müller, Kolloid-Z. **58**, 189 (1932). — Vgl. auch die Anwendung dieses Rechenverfahrens auf den Verlauf von Reaktionen im festen Zustande bei G. F. Hüttig und W. Sedlatschek, 110. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209, 224 u. 307 (1938).

[32]) Vgl. z. B. J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918) u. a. O. Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung bei E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation von Gasen und Dämpfen an festen Oberflächen und porösen Körpern (Bd. VII der Kolloidforschung in Einzeldarstellungen) (Leipzig 1928) oder das Kapitel „Adsorption" von O. Blüh im Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. VII (Leipzig 1930) u. a. O.

[33]) Prinzipiell die gleichen Verhältnisse wurden auch bei anderen Stoffgruppen beobachtet, so bei den Entwässerungsprodukten des Nadeleisenerzes

$$Fe_2O_3 \cdot H_2O.$$

(G. F. Hüttig und K. Neumann, 100. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 213, 226, 1936) und den Reaktionsprodukten zwischen Zinkoxyd und Eisenoxyd bzw. Berylliumoxyd und Eisenoxyd sowie auch des Eisenoxyds und Berylliumoxyds selbst (G. F. Hüttig und Mitarbeiter, 110. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209, 1938, insbesondere die S. 227, 313, 316f.). Ähnliche Feststellungen wurden auch von anderen, insbesondere russischen Autoren getroffen.

Kaolinpräparat aufgenommenen Adsorptivs und $\varkappa$ und K sind zwei für die Oberfläche des betreffenden Adsorbens charakteristische Konstanten mit bestimmter naturwissenschaftlicher Deutung (vgl. weiter unten). In einem solchen Falle müssen sich die Punkte, welche in einem Diagramm („Langmuir'sches Diagramm") mit den p-Werten auf der Abszissenachse und dem zugehörigen Quotienten p/n auf der Ordinatenachse eingetragen werden, auf einer Geraden liegend abbilden; es ist dann die Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden gegen die Abszissenachse $= \operatorname{tg} \alpha = 1/\varkappa$ und der Abschnitt dieser Geraden auf der Ordinatenachse $= b = 1/\varkappa$; in dem Langmuirschen Vorstellungskreis ist $\varkappa$ ein Maß für die Anzahl der adsorbierenden Stellen und K ein Maß für die Qualität (Güte) der adsorbierenden Stellen.

Wenn jedoch zwei oder mehrere der Qualität und der Anzahl nach verschiedene Arten adsorbierender Stellen auf der Oberfläche des Adsorbens vorhanden sind, so wird nach Langmuir die folgende Gleichung zuständig

$$n = p\left(\frac{\varkappa_1 K_1}{1 + K_1 p} + \frac{\varkappa_2 K_2}{1 + K_2 p} + \ldots\ldots\right),$$

wobei K_1, $\varkappa_1$ bzw. K_2 und $\varkappa_2$ die oben abgegebene zahlenmäßig definierte Charakteristik der Qualität und Quantität der beiden Arten von adsorbierenden Stellen hat. Wo die Auswirkungen zweier oder mehrerer verschiedenartig gekennzeichneter Adsorptionsstellen als Superposition zur Beobachtung gelangen, wird die bildliche Darstellung im Langmuir'schen Diagramm keine Gerade mehr, sondern eine gekrümmte Kurve ergeben.

Wenn jedoch die Qualität der adsorbierenden Stellen der beiden Arten sehr verschieden ist (wenn also K_2 im Vergleich zu K_1 sehr klein ist) und wenn die Zahl der schlechter adsorbierenden Stellen im Vergleich zu der Zahl der besser adsorbierenden nicht allzu groß wird (wenn also $\varkappa_2$ im Vergleich zu $\varkappa_1$ nicht allzu groß ist), so werden sich die in dem Langmuir'schen Diagramm dargestellten Ergebnisse durch zwei verschieden geneigte und mehr oder minder übergangslos verbundene gerade Äste abbilden. Der in den Gebieten kleiner Drucke liegende gerade Ast gibt die von den besser adsorbierenden Stellen herrührende Adsorption wieder, die praktisch von den bei geringen Drucken nur wenig in Erscheinung tretenden schlechter adsorbierenden nicht beeinflußt ist, und aus deren Lage und Neigung die Werte K_1 und $\varkappa_1$ ermittelt werden können. Es ist dies der Sachverhalt, der vorliegt, wenn man oben in der letzten Gleichung $K_2 = 0$ setzt. Anderseits werden in dem Gebiete höherer Drucke die besser adsorbierenden Stellen schon so weitgehend durch das Sorptiv bedeckt sein, daß die wenigen noch freien und erst in diesem Gebiete zur Bedeckung gelangenden besser adsorbierenden Stellen auf die Beobachtungsergebnisse von keinem praktischen Einfluß sind. Hier werden praktisch ausschließlich die erst bei höheren Sorptivdrucken in größerem Ausmaße in Erscheinung tretenden schlechter adsorbierenden Stellen das Gesamtbild bestimmen, und die im Langmuir'schen Diagramm dargestellten Beobachtungen werden auch hier auf einer (von der vorigen natürlich verschiedenen) Geraden liegen, durch welche die Konstanten K_2 und $\varkappa_2$ gegeben sind. Wir erblicken in dem Auftreten zweier geradliniger Äste innerhalb des Langmuir'schen Diagramms ein Kriterium dafür, daß die eben beschriebene Sachlage vorliegt; die in den Feldern g bis j der Fig. 6 angegebenen Werte für K_1, $\varkappa_1$, K_2 und $\varkappa_2$ sind auf dieser Grundlage ermittelt worden[34]).

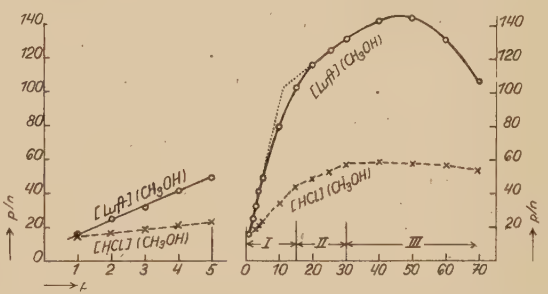


Fig. 7. Die Darstellung der Adsorptionsisothermen in dem Langmuir'schen Diagramm für die bei 300° in Luft (voll ausgezogen) und im Chlorwasserstoffgas (gestrichelt gezeichnet) vorerhitzten Präparate. Die Kurven beziehen sich auf die Versuche mit CH_3OH-Dampf als Adsorptiv.

Inwieweit die Voraussetzungen für eine derartige Auswertung erfüllt werden, möge an Hand der Fig. 7 festgestellt werden. Entsprechend dem Langmuir'schen Diagramm sind daselbst auf der Abszisse die Adsorptions-Gleichgewichtsdrucke $= p$ (mm) und auf der Ordinate die Werte p/n aufgetragen. Hierbei bedeutet n die Anzahl

[34]) Solche durch stark voneinander abweichende Konstanten bedingte Beobachtungen über die Zusammensetzung der Adsorptionsisotherme aus verschiedenen Teilisothermen sind auch schon von F. Simon (Z. physik. Chem. **132**, 456, 1928) bezüglich der Adsorption von Argon und Stickstoff an Chabasit sowie von B. Gustafson (Z. physik. Chem. **91**, 385, 1916) bezüglich der Adsorption von Pikrinsäure in Lösung beobachtet worden. — Es bleibt natürlich jedem unbenommen, an Stelle des von uns benützten einfachen Verfahrens aus unseren experimentellen Ergebnissen die Qualitäts- und Quantitätskonstanten unter Vermeidung aller Vernachlässigungen mit Hilfe der obigen Superpositionsgleichung zu errechnen.

Millimol CH_3OH, welche bei dem Gleichgewichtsdruck p von einer solchen Menge des Bodenkörpers adsorbiert wurde, die 1 g nicht verflüchtigbarer Grundsubstanz ($Al_2O_3 + 2\,SiO_2$) enthielt. Die in der Fig. 7 gezeichneten Kurven beziehen sich auf die auf 300° vorerhitzten Präparate, wobei die voll ausgezogene Kurve dem an der Luft vorerhitzten, die gestrichelt gezeichnete Kurve dem in der gleichen Weise im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Präparat zukommt. Das Sorptiv ist in beiden Fällen das gleiche, nämlich Methanoldampf. Der rechte Teil der Fig. 7 gibt den experimentell bestimmten (den Grundlagen nach in den Tabellen I und IV mitgeteilten) Gesamtverlauf der Adsorptionsisothermen (t=23,0°). Der linke Teil bringt eine Vergrößerung der bildlichen Darstellungen für die Gebiete kleiner Drucke (p = 1—5 mm), indem daselbst die p-Werte auf der Abszisse in einem vergrößerten Maßstab gezeichnet sind. Betrachten wir zunächst die gestrichelten, auf das im Chlorwasserstoffgas erhitzte Präparat bezüglichen Kurven: Die in dem Gebiete von p = 1 bis etwa 15 mm (= Druckgebiet I) liegenden Beobachtungen bilden sich in dem Langmuir'schen Diagramm mit aller wünschenswerten Genauigkeit auf einer Geraden ab, was auch im linken Teil der Abbildung, also für das Gebiet p = 1—5 mm, deutlich veranschaulicht wird. Die in dem Gebiete etwa von p = 15—30 mm (= Druckgebiet II) liegenden Beobachtungen bilden sich in dem gleichen Diagramm gleichfalls auf einer Geraden ab, welche aber im Vergleich zu der Geraden des Druckgebietes I gegen die Abszisse einen etwas spitzeren Winkel einschließt. Die Geraden der Druckgebiete I und II treffen praktisch übergangslos bei etwa p = 15 mm in einem stumpfen Winkel aufeinander. Es sind also die Vorbedingungen, wie wir sie bei dem von uns angewendeten Verfahren zur Bestimmung der Konstanten K_1, $\varkappa_1$, K_2 und $\varkappa_2$ benötigen, bestens erfüllt. Oberhalb p = 30 mm beginnt sich die Kurve nach abwärts zu krümmen; wir befinden uns hier in dem Gebiete der Kapillarkondensation (= Druckgebiet III), für welche die Darstellung im Langmuir'schen Diagramm nicht mehr zuständig ist (vgl. die vorangehenden Erläuterungen zu dem Felde f der Fig. 6, Abschnitt 13). — Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei den auf das in Luft vorerhitzte Präparat bezüglichen Kurven an (in der Fig. 7 voll ausgezogene Kurven). Hier reicht der praktisch geradlinige Teil des Druckgebietes I nur etwa herauf bis zu Drucken von 7 mm, während der praktisch geradlinige Teil des Druckgebietes II sich auf das Gebiet etwa zwischen p = 20 und 30 mm beschränkt. Die beiden praktisch geradlinigen Äste sind durch ein deutlich gekrümmtes, etwa in dem Gebiete p = 7—20 mm liegendes Kurvenstück miteinander verbunden. Dies ist das Gebiet, in welchem beide Arten adsorbierender Stellen in größerem Ausmaße an der Adsorption beteiligt sind. Die Auswertung zwecks Errechnung der Konstanten muß sich an diejenigen Gebiete halten, wo eine solche Superposition praktisch nicht vorhanden ist, das sind also die praktisch geradlinigen Äste.

Die in der Fig. 7 innerhalb der Druckgebiete I und II gezeichneten Adsorptionsisothermen stellen in bezug auf die Eigenart des Kurvenverlaufs etwa die Grenzfälle dar, innerhalb welcher die alle anderen untersuchten Präparate und Sorptiva betreffenden Adsorptionsisothermen liegen. Da es sich uns nicht um die Absolutwerte der Konstanten, in erster Reihe nicht einmal um ihre naturwissenschaftliche Deutung, sondern um eine durch dieselben gegebene vergleichbare Adsorptionscharakteristik der Präparate handelt, ist die Berechnung der Konstanten, wie sie in den Feldern g bis j der Fig. 6 mitgeteilt ist, stets nach den gleichen Regeln erfolgt: Die Größen K_1 und $\varkappa_1$ wurden berechnet, indem die durch p = 1 mm und p = 5 mm in dem Langmuir'schen Diagramm festgelegten Punkte durch eine Gerade verbunden und der Neigungswinkel gegen die Abszisse und der Abschnitt auf der Ordinate zur Grundlage der Rechnung gewählt wurden. In der gleichen Weise sind die Größen K_2 und $\varkappa_2$ berechnet aus der Verbindungsgeraden zwischen den bei p = 20 mm und p = 30 mm liegenden Punkten. Wollte man die Werte im absoluten Maßsystem angeben, so müßten die der Berechnung zugrunde liegenden Druckwerte in Bar und die zugehörige adsorbierte Menge des Sorptivs in Grammen ausgedrückt werden.

15. Die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen.

In der Fig. 8 sind unsere Röntgenbilder in der üblichen Weise zeichnerisch dargestellt. Allen 13 Bildern gemeinsam ist die Abszissenachse, auf welcher der Abstand (= d) zweier zusammengehöriger, links und rechts symmetrisch vom Durchstoßpunkt des Primärstrahles liegender Linien in mm angegeben ist. Der Durchmesser unserer Kamera ist so bemessen, daß diese Zahlen gleichzeitig auch den Öffnungswinkel der zugehörigen Strahlen in Winkelgraden ausdrücken. Die Länge der in den Figuren gezeichneten Linien stellt ein schätzungsweises Maß für die Intensität der betreffenden Linie dar. Gestrichelt gezeichnet sind diejenigen Linien, welche einen Laue-Effekt

zeigen, wo also für den Urheber der Linie ein verhältnismäßig grob disperser Zustand angenommen werden muß. Ein am unteren Ende der Linie gezeichneter, nach oben gekrümmter kleiner Halbkreis besagt, daß die Linie verbreitert ist. Ein am unteren Ende der Linie gezeichneter, auf die Spitze gestellter Rhombus besagt, daß eine „Nadeltextur" mit einer Verbreiterung der Linie in der Mitte vorliegt. Ein am unteren Ende der Linie gezeichnetes, auf die Spitze gestelltes Dreieck besagt, daß hier „Nadeltextur" mit einer Verbreiterung nach oben vorliegt. Für die Lage der Linien ist die Hadding-Korrektur angebracht.

Die Aufnahmen Nr. 1 bis 8 (Nummernbezeichnung am linken Rand der Fig. 8) beziehen sich auf Kaolin II, von dem verschiedene Anteile auf verschieden hohe Temperaturen während 2 Stunden in der Luft vorerhitzt wurden. Die Temperatur der Vorerhitzung $= t_1$ ist in der Fig. 8 zu jeder Aufnahme rechts in der vorletzten Kolonne angegeben. Die bis einschließlich $t_1 = 800^0$ vorerhitzten Präparate sind identisch mit denjenigen, für welche die beobachteten Eigenschaften in der Fig. 3 angegeben sind, soweit es sich dort um an der Luft vorerhitzte Präparate handelt. Die Röntgenaufnahmen Nr. 7 und 8 wurden in der gleichen Weise aufgenommen, nur daß hier das zweistündige Erhitzen auf $t_1 = 1000^0$ bzw. 1100^0 in einem Platintiegel stattfand. Die Aufnahmen Nr. 9 bis 11 beziehen sich auf Kaolin II, von dem verschiedene Anteile im Chlorwasserstoffgas während 2 Stunden auf $t_1 = 450^0$ bzw. 500^0 bzw. 800^0 vorerhitzt wurden; diese Präparate sind identisch mit denjenigen, für welche die beobachteten Eigenschaften in der Fig. 3 angegeben sind, soweit es sich dort um die im Chlorwasserstoffgas auf diese Temperaturen vorerhitzten Präparate handelt. Die Aufnahme Nr. 12 bezieht sich auf ein γ-Aluminiumoxyd, das aus dem Aluminiumhydroxyd durch vierstündiges Erhitzen bei $t_1 = 750^0$ und die Aufnahme Nr. 13 auf ein α-Aluminiumoxyd, welches aus dem gleichen Aluminiumhydroxyd durch Erhitzen bei 1100^0 gewonnen wurde.

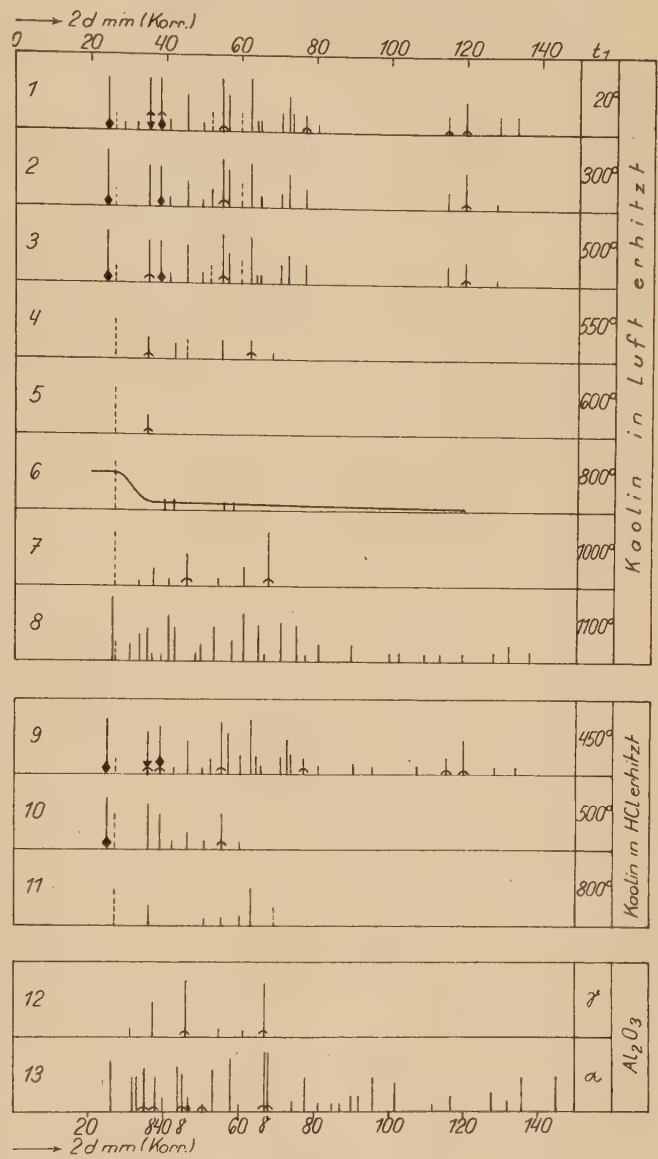


Fig. 8. Graphische Darstellung der Röntgenbilder: Nr. 1 bis 8 Kaolin II bei verschiedenen Temperaturen in Luft vorerhitzt; Nr. 9 bis 11 Kaolin II bei verschiedenen Temperaturen in Chlorwasserstoffgas vorerhitzt; Nr. 12: γ-Al_2O_3; Nr. 13: α-Al_2O_3.

Die Stäbchendicke ($= 2\varrho$ mm) und die Belichtungsdauer ($= \tau$ Stunden) der Röntgenaufnahmen sind die folgenden

Aufnahme Nr.	1	2	3	4	5
$2\varrho =$	0,41	0,53	0,47	0,41	0,41
$\tau =$	16	13	13	11	10

6	7	8	9	10	11	12	13
0,47	0,47	0,53	0,59	0,41	0,41	0,47	0,59
10	10	10	10	10	10	20	10

In der zeichnerischen Darstellung der Aufnahme 6 ist die Verteilung der allgemein beobachteten Schwärzung des Filmes durch die daselbst gezeichnete Kurve veranschaulicht. Aus dieser allgemeinen Schwärzung heben sich nur einige neue, bei den tieferen Vorerhitzungstemperaturen noch nicht beobachtete Linien schwach und undeutlich hervor.

16. Die Ergebnisse der an dem Kaolin IV durchgeführten Sorptionsmessungen sind in der Fig. 9 wiedergegeben.

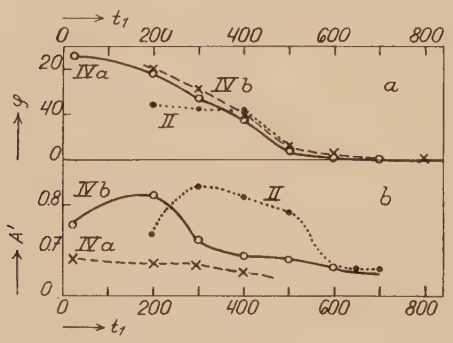


Fig. 9. Sorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen eines auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzten Kaolins IV (Blosdorfer Kaolin).

Von den Kaolinen IVa und IVb (Blosdorfer Kaolin ungesiebt und gesiebt, vgl. Abschnitt 2) wurden in der gleichen Weise wie bei den übrigen Kaolinen (vgl. Abschnitt 3) Präparatenreihen hergestellt, welche sich durch die Temperatur ($= t_1$ auf der Abszisse der Fig. 9) unterscheiden. Auf der Ordinate des Feldes a der Fig. 9 ist der Wert φ aufgetragen, welcher angibt, wieviel Prozent von der durch hohes Glühen austreibbaren Substanz das Präparat jeweils noch enthält. Hier bezieht sich die voll ausgezogene Kurve auf Kaolin IVa, die gestrichelte Kurve auf Kaolin IVb und die punktierte Kurve auf Kaolin II (für Vergleichszwecke gezeichnet) als Ausgangsprodukt. In dem Felde b der Fig. 9 ist auf der Ordinate der Wert für A' gezeichnet, der ein Maß für die Sorptionsfähigkeit gegenüber gelöstem Methylenblau ist (vgl. Abschnitt 9) und die gleiche Bedeutung hat wie die in der Fig. 6, Feld b, auf der Ordinate aufgetragenen Werte; hier sind die auf den Kaolin IVa bezüglichen Werte gestrichelt, die auf den Kaolin IVb bezüglichen voll und die dem Kaolin II zugehörigen punktiert miteinander verbunden.

17. Qualitative Beobachtungen und Reproduzierbarkeit der zahlenmäßigen Angaben.

Die in Gegenwart verschiedener Fremdgase hergestellten Präparate zeigen recht verschiedene Eigenschaften. Bei den an dem Kaolin I ausgeführten Versuchen, deren Ergebnisse in dem Abschnitt 10 (Fig. 2) wiedergegeben sind, wurden die folgenden Beobachtungen gemacht:

Die im Chlorwasserstoffgasstrom hergestellten Präparate sind sehr locker, sie haben ein hohes Schüttvolumen und keine Neigung, an den Wandungen des Ofens festzuhaften. Das in dem Kaolin enthaltene Eisen beginnt etwas unterhalb 500° aus der Substanz heraustransportiert zu werden, ein Vorgang, der oberhalb 500° sein Optimum erreicht. Das aus der Substanz entfernte Eisen sammelt sich als brauner, aus Fe_2O_3 oder $FeCl_3$ bestehender Ring an kälteren Stellen des Ofenrohres an (pneumatolytischer Transport des Eisenoxyds). Mit der lockeren Beschaffenheit der Präparate ist eine gute Mischbarkeit während des Erhitzens und damit auch eine gute Reproduzierbarkeit der Eigenschaften verbunden. So ergab ein in der üblichen Weise (Abschnitt 3) auf 500° vorerhitztes Präparat einen Glühverlust von 6,72 Proz., und die Löslichkeit der Tonerde (vgl. Abschnitt 5, letzter Absatz) betrug $c_1 = 434{,}1$. Bei einem neu hergestellten Präparat wurde der Glühverlust mit 6,89 Proz. und c_1 mit 422,9 bzw. 431,3 beobachtet.

Gänzlich verschieden davon verhalten sich die im Sauerstoffstrom hergestellten Präparate. Sie backen nach der Wärmebehandlung an den Wandungen des Porzellanrohres fest und können erst durch mechanisches Reiben entfernt werden. So ist auch die Reproduzierbarkeit der bei $t_1 = 500°$ hergestellten Präparate weniger gut; bei vier aufeinanderfolgend hergestellten Präparaten wurde der Glühverlust mit 9,25 Proz., 8,41 Proz., 8,80 Proz. und 8,26 Proz. gefunden. Es seien hier die Ergebnisse einiger aufeinander folgender Versuche mitgeteilt:

t_1	500°	500°	550°	550°
Glühverlust Proz. .	9,12	9,31	2,83	3,53
c_1	226	211	284	235
c_1	215	212	289	231

Die im NO_2- und ($4\,NO_2 + O_2$)-Gasstrom hergestellten Präparate verhalten sich ähnlich, aber nicht so ausgeprägt wie die im Chlorwasserstoffgas hergestellten; die im N_2-Strom hergestellten sind hingegen ähnlich, wenn auch nicht so ausgeprägt wie die im O_2-Strom hergestellten gekennzeichnet.

18. Die Entwässerungsvorgänge, welche während einer allmählich ansteigenden Erhitzung eines Kaolins an der Luft stattfinden.

Es ist zweckmäßig, den Verlauf der Entwässerung in drei Abschnitte zu teilen: α) In die Abgabe der verhältnismäßig geringen Wassermengen, welche ohne nachweisbare Veränderung des Gitters bei dem Zettlitzer Normalkaolin und den üblichen Erhitzungsdauern (Abschnitt 3) bis etwa 500° erfolgt. β) Die Abgabe des Hauptanteiles des Wassers, welche sich in dem schmalen Temperaturintervall von etwa 500° bis allerhöchstens 600° vollzieht und mit einem völligen Zusammenbruch des Kristallgitters verbunden ist. γ) Die allmähliche Abgabe der letzten Wasserreste, die sich von etwa 600° aufwärts bis 800° und darüber hinaus erstreckt und nur mit allmählichen Änderungen des Bodenkörpers verknüpft ist (Fig. 2, Feld d; Fig. 4, Feld c; Fig. 6, Feld a; Fig. 8, Röntgenogramme 1—8).

19. Der Entwässerungsabschnitt α.

Bei der Erhitzung an der Luft wird das in diesem Abschnitt abzugebende Wasser schon unterhalb 200° entweichen; zwischen 200° und 400° erfolgt eine nur kaum nachweisbare Wasserabgabe; oberhalb 400° beginnt sich die Wasserabgabe des folgenden Entwässerungsabschnittes β vorzubereiten. Durch die Vorgänge des Entwässerungsabschnittes α erleidet das Kristallgitter nur geringfügige, durch die üblichen röntgenspektroskopischen Methoden kaum erfaßbare Veränderungen (Fig. 8, Röntgenogramme 1—3). Dieser unser Röntgenbefund ist schon früher von einigen Autoren festgestellt worden (Abschnitt 1). Die Vorgänge des Entwässerungsabschnittes α sind demnach ausschließlich oder vorwiegend auf Vorgänge in den Oberflächen zurückzuführen. Bis zu einem gewissen Grad muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß hierbei auch ein mit dem im Gitter ortsfest gebundenen Wasser im Gleichgewicht stehender, osmotisch gebundener Wasseranteil in Mitleidenschaft gezogen wird (Abschn. 22). Die Abgabe von osmotisch gebundenem Wasser in diesem Entwässerungsabschnitt wird um so mehr in Erscheinung treten, je fehlerhafter und unvollkommener das Kaolingitter ist, je mehr sich also der Kaolin in seinem Zustand den Tonen nähert (Abschnitt 24).

Wenn auch einerseits das Kristallgitter von der im Entwässerungsabschnitt α stattfindenden Wasserabgabe nichts oder nur wenig weiß, um so größer sind anderseits die durchgreifenden Veränderungen, welche die Oberfläche erleidet. Das Sorptionsvermögen gegenüber gelösten Farbstoffen steigt zwischen 200° und 300° zu einem spitzen Maximum an (Fig. 6, Feld b). Ebenfalls bei der Vorerhitzungstemperatur von 300° liegt das Maximum des Sorptionsvermögens gegenüber Chlorwasserstoffgas und bei etwa 250° bis 300° dasjenige gegenüber Schwefeldioxydgas (Fig. 6, Felder c, d und e). Die Ausbildung dieser Maxima ist zum größten Teil dadurch veranlaßt, daß die Qualität des Adsorptionsvermögens der „adsorbierenden Stellen der zweiten Art" (Abschnitt 12) gegenüber HCl-Gas und SO_2-Gas bei 300° bzw. 200° zu hohen Werten ansteigt (Fig. 6, Feld i). Auffallend ist es, daß das Adsorptionsvermögen gegenüber CH_3OH-Dampf in diesem Gebiete nur einen Abfall zeigt, um erst bei höheren Temperaturen zu dem Maximum anzusteigen. Auch die Größe der Kapillarvolumen zeigt innerhalb des Entwässerungsabschnittes α verhältnismäßig geringe, wenn auch charakteristische Wandlungen.

20. Das Prinzip der zeitlichen Phasenverschiebung zwischen den analogen Vorgängen in der Oberfläche und im Kristallgitter.

Fraglos geht während des Entwässerungsabschnittes α in der Oberfläche eine durchgreifende Umwälzung vor sich, die im Zustande der Umwälzung etwa in Analogie zu dem Hedvall'schen Prinzip mit einer starken Steigerung des Adsorptionsvermögens verknüpft ist. Auch die Lösbarkeiten, die in erster Reihe eine Funktion der Beschaffenheit der anzugreifenden Oberfläche sind, zeigen bereits zwischen 300° und 500° einen immer steiler werdenden Anstieg (Fig. 2, Felder a und b; Fig. 3; Fig. 4, Felder a und b). Das Kristallgitter selbst weiß von diesen Vorgängen so gut wie noch nichts. Die Umwälzung des Gitters setzt bei Zettlitzer Kaolin unter gewöhnlichen Umständen erst bei etwa 525° ein (Fig. 8, Unterschied in den Röntgenogrammen 3 und 4). Dann aber treten ganz ähnliche Erscheinungen in viel verstärkterem Maße auf. In dem Entwässerungsabschnitt α war der endotherme Effekt gering (Urasow, Salmang und Rittgen, Le Chatelier, Lehmann und Neumann, vgl. Abschnitt 1), ebenso war die Menge des abgegebenen Wassers gering und beschränkte sich im wesentlichen auf die Oberfläche, so daß fast nur die von der Oberfläche abhängigen Eigenschaften in Mitleidenschaft gezogen wurden. In dem nun folgenden Entwässerungsabschnitt β ist der endotherme Effekt groß, ebenso ist auch die abgegebene Menge des Wassers groß und erstreckt sich auf das ganze Gitter, welches bei der Wasserabgabe zusammen-

bricht; erst bei weit höheren Temperaturen beginnen sich die Bruchstücke zu neuen Aggregaten zu ordnen. Im übrigen scheuen wir uns nicht, die Annahme zu machen, daß es hier die wesensgleichen Vorgänge sind, welche wir unter zweidimensionalen Bedingungen in dem Entwässerungsabschnitt α beobachtet haben.

Die Zahl der Beispiele, derzufolge den Veränderungen eines Kristallgitters bei tieferen Temperaturen analoge Veränderungen in der Oberfläche vorangehen, ist nicht mehr gering. Der Tammann'schen „Gitter-Rekristallisation" geht bei tieferen Temperaturen eine „Oberflächen-Rekristallisation" voran[35]). Bei den Modifikationsumwandlungen bereitet sich die Umwandlung zuerst in der Oberfläche vor, um bei höheren Temperaturen die eigentliche Gitterumwandlung folgen zu lassen[36]). Zwei feste Stoffe reagieren miteinander zuerst in der Oberfläche, wobei sie zunächst weniger, dann mehr geordnete Zustände bilden; dieselben Vorgänge wiederholen sich erst bei höheren Temperaturen in größerem Ausmaße als Gittervorgang[37]). So glauben wir denn auch, daß bei der Entwässerung des Kaolins die Vorgänge des Entwässerungsabschnittes α die Oberflächenvorbereitung derjenigen Vorgänge sind, welche dann während des Entwässerungsabschnittes β das gesamte Gitter erfassen.

Demnach würde während des Entwässerungsabschnittes α ein fortschreitendes Zusammenbrechen der den Oberflächen nahen Netzebenen des Kaolins erfolgen. Aus diesem wenig geordneten und daher verhältnismäßig sehr reaktiven und adsorptionslustigen Zustande würde dann allmählich wieder die Bildung neuer geordneter Zustände entstehen. Es ist beachtenswert, daß innerhalb dieser Reihe von aufeinander folgenden Zuständen (Alterungszuständen) das Maximum des Sorptionsvermögens gegenüber verschiedenen Sorptiven verschiedenen Zuständen zukommt. Während das Sorptionsvermögen gegenüber SO_2 schon bei den sehr jungen Zuständen (bei einer Vorerhitzung auf $t_1 = 250^0$) das Maximum erreicht und für gelöstes Methylenblau und gasförmiges HCl dieses Maximum bei $t_1 = 300^0$ liegt, wird das entsprechende Maximum in bezug auf das den Absolutwerten nach sehr stark adsorbierte dampfförmige Methanol erst bei den etwa bei $t_1 = 600^0$ entstehenden Zuständen beobachtet (Fig. 6, Felder b, c, d und e).

[35]) 116. Mitteilung: G. F. Hüttig und G. Markus, Kolloid-Z. **88**, 274 (1939); 12. Abschn. (S. 281).

[36]) 118. Mitteilung: G. F. Hüttig, Angew. Chem. **53**, 35 (1940); Punkt 9 (S. 36).

[37]) 101. Mitteilung: G. F. Hüttig, Angew. Chem. **49**, 882 (1936) u. v. a. O.

21. Als Entwässerungsabschnitt β

(vgl. Abschnitt 18) bezeichnen wir die Abgabe des Hauptanteiles des Wassers, welche sich in dem schmalen Temperaturintervall von etwa 500° bis allerhöchstens 600° vollzieht. Bei der Temperatur der Vorerhitzung $t_1 = 500^0$ ist das Kaolingitter so gut wie unverändert vorhanden, bei 550° sind im Röntgenogramm nur noch wenige Interferenzlinien des Kaolins sehr schwach feststellbar, bei 600° ist überhaupt nur eine einzige Linie verblieben; an Stelle der verschwundenen Linien macht sich eine allgemeine Schwärzung des Filmes bemerkbar, wie er für die amorphen Stoffe kennzeichnend ist (Fig. 8, Röntgendiagramm 3, 4 und 5). In dem Entwässerungsabschnitt β ist das Kristallgitter des Kaolins zu einer röntgenspektroskopisch amorphen Substanz zusammengebrochen.

Während es leicht vorstellbar ist, daß sich Veränderungen in der Oberfläche abspielen, ohne daß das Gitter im Kristallinneren dadurch wesentlich beeinflußt wird, dürfte umgekehrt eine Wandlung im Kristallinneren kaum möglich sein, ohne wenigstens zum Teil die Oberfläche etwa nach Art eines Erdbebens in Mitleidenschaft zu ziehen. So wird man also in dem Entwässerungsabschnitt β einesteils die fortschreitende Alterung (und damit Verminderung der Reaktivität und des Adsorptionsvermögens) derjenigen Zustände in der Oberfläche finden, welche bereits in dem vorangehenden Entwässerungsabschnitt α gebildet wurde: so nimmt das Adsorptionsvermögen gegenüber gelöstem Methylenblau stark ab, auch das Sorptionsvermögen gegenüber gasförmigem SO_2 und HCl zeigt eine deutlich sinkende Tendenz (Fig. 6, Felder b, c, d und e). Anderseits braucht man das an sich geringe Ansteigen des Sorptionsvermögens gegenüber Methanoldampf (Fig. 6, Felder c, d und e zwischen 500 und 600) nicht unter dem Gesichtspunkte eines ungestörten Alterungsverlaufes der Oberfläche zu betrachten (Abschnitt 20, letzter Absatz), sondern man kann hier an die Bildung neuer und damit junger Oberflächenteile durch Reißen der alten Oberfläche denken. Die Schwankungen der Lösbarkeiten in Salzsäure und Schwefelsäure zwischen 500 und 600° und die dadurch bewirkten Mulden in den breiten Löslichkeitsmaxima (Fig. 3) zeigen deutlich, daß hier zwei sich widerstreitende Prinzipien am Werke sind: Die fortschreitende Alterung und damit Desaktivierung der bereits im Entwässerungsabschnitt α entstandenen Stellen und die Bildung neuer Oberflächenteile. Daß beispielsweise die Qualität der „adsorbierenden Stellen der ersten Art" gegenüber HCl-Gas gerade

in diesem Gebiete eine beträchtliche Erhöhung erfährt (Fig. 6, Feld g) ist ein Beweis, daß Neubildungen der Oberfläche stattgefunden haben. Die Volumina sowohl der „breiteren" wie auch der „schmaleren" Kapillaren haben kaum wesentliche Veränderungen erfahren (Fig. 6, Feld f).

22. Der Metakaolin. — Hedvall'sches Prinzip.

Der nach Ablauf des Entwässerungsabschnittes β resultierende röntgenspektroskopisch amorphe Zustand wird auch als Metakaolin bezeichnet. In der Literatur nimmt die Streitfrage einen breiten Raum ein, ob es sich um ein bloßes Gemenge der beiden Komponenten (Al_2O_3 + 2 SiO_2) oder um eine chemische Verbindung handelt. Die Fragestellung ist hier also genau so gelagert wie die Frage, ob in bestimmten amorphen Oxydhydratgelen das Metalloxyd und das Wasser chemisch vereinigt oder nur mechanisch gemischt vorliegen. Die Frage „Welche experimentelle Kriterien müssen vorliegen, damit ein amorphes oder noch nicht zu Ende kristallisiertes Gel als einheitliche stöchiometrisch-chemische Verbindung angesprochen werden darf?" hat ein Verhandlungsthema abgegeben und eine größere, Zahl von Forschern hat in der Diskussion hierzu Stellung genommen[38]). Die Stellungnahme von R. Fricke gibt die Ergebnisse am konzentriertesten wieder: „Für Oxydhydrate, die kein Röntgenogramm liefern, gibt es meines Wissens keine Untersuchungsmethode, die für sich allein sichere Schlüsse auf Verbindungen in den Gelen gestattet". Das Gleiche gilt aber in noch erhöhterem Maße für einen Typus von Systemen, wie er hier als Metakaolin vorliegt. Mit Sicherheit kann man wohl nur behaupten, daß die Fragestellung in der vorliegenden Form entweder stöchiometrisch-chemische Verbindung oder mechanisches Gemenge — zu eng gefaßt ist. Zwischen diesen Extremen gibt es kontinuierliche Übergangsmöglichkeiten; wäre dem anders, so hätten wir keine Kolloidchemie. Es unterscheidet sich nicht nur ein feindisperser Stoff in seinen Eigenschaften und gerade auch den chemischen Eigenschaften von seinem kompakten Zustand, sondern die Eigenschaften des feindispersen Stoffes können je nach Art der Verteilung und je nach dem Medium, in welchem die Verteilung vorliegt, sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. An den Berührungsgrenzen der beiden Medien sind Kräfte wirksam, welche die gesamte und freie Energie sowie die Eigenschaften der Anordnung beeinflussen. Es wird sich schwer eine Grenze ziehen lassen, welche die „mechanische" Wechselwirkung von der durch „chemische Bindung" bewirkten Veränderung scheidet. Einer solchen Mittelstellung in den Ansichten entspricht es, wenn K. Spangenberg und J. Rhode[39]) sowie O. Krause und H. Wöhner[40]) den Metakaolin als schichtiges Kieselsäuregerüst mit beweglich eingelagertem Aluminiumoxyd auffassen.

Es muß davor gewarnt werden, Eigenschaften, welche dem kompakten Zustand zukommen, als selbstverständliche Kriterien auch des feindispersen, mit anderen Komponenten vergesellschafteten Zustandes anzunehmen. Ganz besonders gegenüber der kolloidchemischen Charakteristik empfindlich sind die Lösbarkeitseigenschaften. Unter dieser Einschränkung sei darauf hingewiesen, daß im Verlaufe einer Erhitzungsreihe des Kaolins die Lösbarkeiten der Tonerde und der Kieselsäure in grober Näherung einen parallelen Gang zeigen (Fig. 2, Felder a und b). Indessen stellen sich auch schon hier grundlegende Abweichungen heraus; so erreicht in der im HCl-Gas vorerhitzten Reihe die Tonerdelösbarkeit bei 500° ein spitzes Maximum, wohingegen die Kieselsäurelösbarkeit erst bei 550° ein flaches Maximum durchschreitet. Auch sind die Verhältnisse zwischen in Lösung gegangener Tonerde und Kieselsäure sowohl von der Vorerhitzungstemperatur wie auch von dem anwesenden Fremdgas abhängig (Fig. 2, Feld c). Bei einer solchen Sachlage mag man allenfalls noch annehmen, daß die zur Lösbarkeit führende Aktivierung im Verlaufe der Erhitzung bei der Tonerde und Kieselsäure in dem Verhältnis Al_2O_3:2SiO_2 erfolgt; die die Lösbarkeit wieder aufhebende Desaktivierung (Alterung) muß aber dann in einem ganz anderen die Kieselsäure bevorzugenden Verhältnis erfolgen.

Zu einem Grundpfeiler unserer Kenntnisse über die Umwandlungen fester Stoffe gehört die Feststellung, daß der Übergang aus einem kristallisierten Zustand in einen anderen Zustand auf dem Wege über einen aktivierten, weniger geordneten Zustand erfolgt. Das Schema einer solchen Umwandlung wäre also: Kristallisierter Zustand I → wenig geordneter (amorpher) Zustand → kristallisierter Zustand II. — Das Gitter des kristallisierten Ausgangszustandes muß erst weitgehend aufgeknöpft werden (= wenig geordneter, also vorwiegend amorpher Zustand), um sich in die stabilere Ordnung des kristallisierten Endzustan-

[38]) Z. angew. Chem. **42**, 886 (1929).

[39]) K. Spangenberg, Keram. Rdsch. **35**, 331, 398 (1927).

[40]) O. Krause und H. Wöhner, Ber. Dtsch. keram. Ges. **13**, 485 (1932).

des umzulagern [Prinzip von dem schlecht zugeknöpften Rock][41]). Meist sind die wenig geordneten Zwischenzustände so kurzlebig, daß sie nur an einer erhöhten Reaktionsbereitschaft im Verlaufe der Umwandlung der festen Phasen festgestellt werden können [Hedvall'sches Prinzip][42]). Es gibt aber auch Umwandlungen, bei denen der amorphe Zwischenzustand so langlebig und so beständig ist, daß sich die Gesamtheit des umwandelnden festen Stoffes in diesem Zustand bequem präparativ fassen und beliebig lang aufbewahren läßt. Ein solches von Slonim[43]) aufgefundenes Beispiel ist der Stilbit, der sich bei dem Erhitzen nach dem Schema: kristallisierter wasserhaltiger Stilbit → amorpher wasserfreier Stilbit → kristallisierter wasserfreier Stilbit wandelt.

Auch der „Metakaolin" ist ein Schulbeispiel für ein derartiges beständiges amorphes Zwischenprodukt. Hier trifft das folgende Umwandlungsschema zu: 3 ($Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O$) kristallisiert → 3 ($Al_2O_3/2\ SiO_2$) amorph → nach mehrfachen Zwischenformen $3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ (Mullit) kristallisiert + $4\ SiO_2$ kristallisiert. Für die Beständigkeit der amorphen Zwischenformen ist ihre geringe Kristallisationsgeschwindigkeit maßgebend. Jede dieser beiden Komponenten zeigt für sich allein bereits ein geringes Kristallisationsbestreben. Durch die gegenseitige innige Vergesellschaftung dürften die amorphen Zwischenzustände noch mehr stabilisiert (d. h. ihre Lebensdauer vergrößert) werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der Reibung (Aktivierungswärme) bei dem Übergang in den kristallisierten Zustand.

Es gibt Silikate, wie z. B. den Analcim (Slonim, loc. cit. S. 441), der den größten Teil seines Wassers abgeben kann, ohne daß hierbei eine merkliche Veränderung des Kristallgitters beobachtet wird. Diese „Pseudostruktur" stürzt erst bei längerem hohem Erhitzen zusammen. Ein solches Verhalten zeigen bis zu einem gewissen Grade wohl die meisten Zeolithe. Es ist wahrscheinlich, daß einem Teil des im Entwässerungsabschnitt α abgegebenen Wassers ähnliche Vorgänge zugrunde liegen (Abschnitt 19).

Nach Schachtschabel[44]) vermag ein nicht zu hoch erhitzter Metakaolin bei der Bewässerung allmählich wieder zu dem Kaolin hydratisiert zu werden. Hier liegt ein Beispiel für diejenigen Vorgänge vor, welche wir unter dem Begriff „Erinnerungsvermögen der Materie" sammeln[45]).

23. Als Entwässerungsabschnitt γ

bezeichnen wir die allmähliche Abgabe der letzten Wasserreste, die sich von etwa 600° aufwärts bis 800° und darüber hinaus erstreckt (Abschnitt 18). Bei etwa 800° treten in dem Röntgenogramm außer allgemeiner Schwärzung, die das Bild bei 600° bestimmt, schwach und undeutlich einige wenige Linien hervor, die aber nicht als Linien des bei 1100° vorliegenden kristallisierten Produktes erkannt werden können. Der Metakaolin hat also bei seinem Übergang in den endgültigen stabilen Zustand noch Zwischenformen zu durchschreiten. So haben andere Autoren festgestellt, daß im Röntgenogramm bei 800° als Zwischenform die Linien des γ-Al_2O_3 in Erscheinung treten. Es ist somit auch in dem Entwässerungsabschnitt γ nicht mit einem einfachen Abklingen der Aktivitätseigenschaften zu rechnen, wenn auch diese das Bild beherrschen (Fig. 2, Feld a; Fig. 4, Felder a und b; Fig. 6, Felder b, c und d). Daneben sind aber ausgeprägte Hedvall'sche Effekte vorhanden, wie sie bei dem Vergehen der alten und Werden der neuen kristallisierten Zustandsformen zu erwarten sind. So zeigt sich die typische Erscheinung, daß die Lösbarkeit der Kieselsäure immer und in qualitativer Hinsicht unabhängig von dem Fremdgas in dem Bereich von 650° gegen 700° einen oft steilen Anstieg hat (Fig. 2, Feld b). Vielleicht ist diese Erscheinung durch eine Modifikationsumwandlung des SiO_2 bedingt, die unter den gegebenen Umständen in diesem Temperaturbereich zur Beobachtung gelangt. Auch gewisse etwa in dem Gebiet zwischen 600 und 700° typisch wiederkehrende Verzögerungen in dem Abfall der Tonerdelösbarkeiten (verdeckte Maxima) deuten auf einen aktivierenden Einfluß; dieser ist namentlich bei den im HCl-Gas vorerhitzten Präparaten sehr ausgeprägt (Fig. 3).

24. Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Kaolinsorten.

Die von uns untersuchten reinsten und damit in bezug auf den Gitterbau wohl fehlerfreiesten Kaoline waren die Zettlitzer Normalkaoline (in unserer Bezeichnung Kaolin I und III; Abschnitt 2). Mit den größten Verunreinigungen behaftet war der Blosdorfer Kaolin (in unserer Bezeichnung Kaolin IVa und IVb). Der letztere Kaolin ist mit seinen 22,8 Proz. Glühverlust erheb-

[41]) 103. Mitteilung: G. F. Hüttig, Mh. Chem. **69**, 42, 46 (1936).

[42]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), 129 u. v. a. O.

[43]) Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 442 (1930).

[44]) P. Schachtschabel, Chemie der Erde **4**, 399 (1930).

[45]) 104. Mitteilung: G. F. Hüttig, E. Zeidler und E. Franz, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 104 (1937).

lich wasserreicher als der Zettlitzer Normalkaolin, der nur einen Glühverlust von 13,9 Proz. aufweist. Der Mehrgehalt an Wasser, den der Blosdorfer Kaolin hat, wird ziemlich gleichmäßig bei dem Vorerhitzen bis etwa 400° angegeben. Der bis dahin noch verbliebene Wassergehalt wird bei weiterem Erhitzen zwischen 400° und 500° abgegeben (Fig. 9, Feld a). Der etwas reinere Kaolin II verliert den entsprechenden Wassergehalt etwa zwischen 450 und 600°, der Zettlitzer Normalkaolin III zwischen 500 und 600° (Fig. 4, Feld c). Je unreiner ein Kaolin ist, desto mehr Wasser scheint er im allgemeinen zu enthalten, desto lockerer ist die Wasserbindung und desto mehr entfernt sich die Art der Wasserbindung von der chemischen (bei welcher das Wasser in einem engen Temperaturgebiet abgegeben wird) und nähert sich der osmotisch- bzw. kolloidchemischen (bei welcher das Wasser allmählich, über ein größeres Temperaturgebiet verteilt, abgegeben wird). Diese letztere Art der Wasserbindung läßt im allgemeinen auf unvollkommen ausgebildete, dem amorphen Zustande nahe Kristallgitter schließen. Es würde also hier eine Analogie zu der gut untersuchten[46]) Reihe der α-Eisenoxydhydrate vorliegen, in welcher die Wasserbindung in dem Goethit etwa derjenigen in den Kaolinen I bzw. III, diejenige im Ocker aus Philippswonne etwa der im Kaolin II und die Wasserbindung im Rost etwa derjenigen in unserem Kaolin IV entsprechen würde.

Im Einklang mit der lockeren Bindung des Wassers in dem Kaolin IV liegt das Maximum der Sorptionsfähigkeit gegenüber gelösten Farbstoffen bei dem gesiebten Präparat (IVb) bereits bei 200°, wohingegen der Kaolin II dieses Maximum erst bei 300° aufweist (Fig. 9, Feld b).

25. Die Fremdgase als Katalysatoren von Reaktionen innerhalb fester Phasen.

Dem in den vorangehenden Abschnitten 18 bis 23 beschriebenen Entwässerungsverlauf liegen Erhitzungsversuche zugrunde, welche an der Luft ausgeführt wurden. Wir haben aber schon früher an verschiedenartigen Umwandlungen innerhalb fester Phasen die Beobachtung gemacht, daß das gasförmige Medium, in welchem die Vorgänge stattfinden, auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes innerhalb der festen Phasen von großem Einfluß sein kann; ja sogar die qualitative Charakteristik der Zwischenzustände, welche bei den Umwandlungen innerhalb der festen Phasen durchschritten werden, kann je nach dem umgebenden gasförmigen Medium sehr verschieden sein[47]). Hierbei ist nur an solche Fälle gedacht, bei denen das gasförmige Medium im klassischen Sinne an den Vorgängen nicht als Reaktionspartner beteiligt ist, sondern sich gewissermaßen nur durch seine bloße unveränderbare Anwesenheit auf den Verlauf der Vorgänge innerhalb der festen Phasen auswirkt. Wir haben für ein an der Reaktion nicht beteiligtes Gas den Ausdruck „Fremdgas" gewählt; ein in der eben beschriebenen Weise wirkendes Fremdgas ist also ein Katalysator für die sich innerhalb der festen Phasen abspielenden Vorgänge. Bei dem häufigsten Typus der technischen Katalyse verläuft die zu katalysierende Reaktion (z. B. $3\,H_2 + N_2 \rightarrow 2\,NH_3$) in der Gasphase und der Katalysator ist fest (z. B. Eisen). Bei dem jetzt betrachteten Typus, wo der Katalysator gasförmig und die katalysierte Reaktion sich innerhalb der festen Phasen abspielt, liegt hier der entgegengesetzte, dem vorigen symmetrisch zugeordnete Tatbestand vor. In beiden Fällen müssen die Wirkungen zwischen Katalysator und Substrat (Reaktionsteilnehmer) wesensgleich sein. Der Wirkung, welche der Katalysator auf das Substrat ausübt, muß eine gleichartige und gleich große Gegenwirkung des Substrates auf den Katalysator entsprechen. Das Newton'sche Gesetz von der Aktion und Reaktion kann bei diesen Vorgängen nicht seine Gültigkeit verlieren. Der Unterschied zwischen den beiden Typen von Vorgängen besteht lediglich darin, daß in dem einen Fall die Wirkung des festen Stoffes auf das gasförmige Substrat von einem faßbaren Erfolg innerhalb des letzteren begleitet ist, wohingegen die Gegenwirkung des gasförmigen Substrates auf den festen Stoff dank seiner größeren Beständigkeit ohne faßbaren Effekt bleibt. In dem anderen Fall (Katalyse von Vorgängen innerhalb fester Phasen durch ein Fremdgas) trifft in bezug auf den Erfolg das gerade Gegenteil zu. [Über den Charakter des Katalysators als „betrogener Betrüger" vgl. früher[48])].

[46]) 23. Mitteilung: G. F. Hüttig und A. Zörner, Z. Elektrochem. **36**, 259 (1930).

[47]) Derartige Untersuchungen sind mitgeteilt in der 118. Mitteilung: G. F. Hüttig, Angew. Chem. **53**, 35 (1940) (Zusammenfassung); 117. Mitteilung: G. F. Hüttig und K. Kosterhon, Kolloid-Z. **89**, 202 (1939) (Modifikationsumwandlung Anatas → Rutil); 116. Mitteilung: G. F. Hüttig und G. Markus, Kolloid-Z. **88**, 274 (1939) (Modifikationsumwandlung γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$); 95. Mitteilung: G. F. Hüttig, S. Cassirer und E. Strotzer, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936) ($ZnO + Cr_2O_3 \rightarrow ZnCr_2O_4$) u. a. m.

[48]) 103. Mitteilung: G. F. Hüttig, Mh. Chem. **69**, 65 (1936).

schen diesen beiden Extremfällen ist gegeben, wenn die Wirkungen und Gegenwirkungen zwischen Gasphase und fester Phase beide von Erfolg begleitet sind und die Komponenten beider Phasen als gleichberechtigte Reaktionspartner an dem Gesamtgeschehen beteiligt sind.

Da es sich sowohl in den beiden Extremfällen wie auch in dem zwischen den beiden Extremen liegenden Verlauf, bei welch letzterem keine vorhandene Komponente die Rolle des Katalysators spielt (d. h. bei der Reaktion leer ausgeht), immer um die qualitativ gleichen Kraftwirkungen nur mit verschiedenen Enderfolgen handelt, so ist zu hoffen, daß sich die an den extremen und mittleren Fällen gesammelten Erfahrungen und Gesetze gegenseitig ergänzen lassen und ein Gesamtbild liefern.

Dieser Gesichtspunkt ist gerade für den von uns untersuchten Vorgang der durch ein Fremdgas katalysierten Kaolin-Entwässerung belangvoll. Bei einigen dieser Versuchsreihen, insbesondere derjenigen, bei welchen Chlorwasserstoff als Fremdgas angewendet wurde, wäre es nämlich möglich, durch Veränderung der äußeren Verhältnisse (Temperatur, Druck) aus dem Katalysator Chorwasserstoff einen Reaktionspartner Chlorwasserstoff zu machen. In einem solchen Fall führt die Entwässerung des Kaolins dann nicht mehr zu dem Meta-Kaolin (wie dies auch im Vakuum oder in Gegenwart irgendeines inerten Fremdgases der Fall ist), sondern die Reaktionsprodukte sind Aluminiumchlorid und Kieselsäure. Wir haben unsere Versuche stets so durchgeführt, daß der Chlorwasserstoff Katalysator blieb; hierbei haben wir beobachtet, daß unter allen von uns verwendeten Fremdgasen die Gegenwart von Chlorwasserstoffgas die Geschwindigkeit der Bildung des Metakaolins aus Kaolin am meisten vergrößerte. Wir führen diese starke katalytische Wirkung des Chlorwasserstoffgases darauf zurück, daß die gegebenen Umstände unserer Anordnung denjenigen nahe kamen, bei denen der Chlorwasserstoff bereits als Reaktionspartner in Erscheinung tritt. Dieser sich auch hier bewährende Vorstellungskreis ist an einfacheren Systemen schon früher ausführlicher dargelegt worden (118. Mittlung loc. cit. letzter Absatz). Da wir bei dem Chlorwasserstoffgas die größte katalytische Wirkung in bezug auf die Entwässerung des Kaolins beobachtet haben, beginnen wir mit der Beschreibung dieser Wirkungen.

26. Der Verlauf der Kaolin-Entwässerung in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas als Katalysator.

Während bei der an der Luft stattfindenden Entwässerung des Kaolins sich in den Röntgenogrammen die Zahl der nachweisbaren Interferenzlinien erst zwischen 500 und 550° zu verringern beginnt (Fig. 8, Diagramme 3 und 4) und damit die daselbst beginnende Bildung des Meta-Kaolins angezeigt wird, wird in Gegenwart von Chlorwasserstoff der gleiche Zustand schon zwischen 450 und 500° durchschritten (Fig. 8, Diagramme 9 und 10). Unter vergleichbaren Verhältnissen setzt also die Bildung des Meta-Kaolins in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas um rund 50° tiefer ein, als in Gegenwart von Luft.

In völligem Einklang mit den röntgenspektroskopischen Befund steht auch die Tatsache, daß die mit der Entstehung des Meta-Kaolins verbundene Abgabe der Hauptmenge des Wassers bei den im Chlorwasserstoffgas erzeugten Präparaten um rund 50° tiefer erfolgt als bei den an der Luft erhitzten Präparaten (Fig. 6, Feld a, vgl. auch Fig. 2, Feld d). Während das Chlorwasserstoffgas die Hauptentwässerung begünstigt (Entwässerungsabschnitt β), zeigt sie bei der vorangehenden (Entwässerungsabschnitt α) und der nachfolgenden (Entwässerungsabschnitt γ) eine deutlich verzögernde Wirkung (Fig. 6, Feld a). Es zeigt sich auch hier die Notwendigkeit und Zweckmäßigkeit, den Gesamtverlauf der Entwässerung in drei durch verschiedene Reaktionsmechanismen gekennzeichnete Abschnitte zu unterteilen (Abschnitt 18).

Dadurch, daß die röntgenspektroskopisch und analytisch festgestellte beginnende Bildung des Meta-Kaolins durch die Gegenwart des Chlorwasserstoffgases gegen die tieferen Temperaturgebiete verschoben wird, wird auch der Zustand, bei welchem die Lösbarkeiten der Tonerde ihr Maximum erreichen, bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht. Während die Lösbarkeit der Tonerde sowohl in Salzsäure als auch in Schwefelsäure bei dem Erhitzen des Kaolins II an der Luft ihr Maximum bei etwa 600° erreicht, wird bei der gleichen Art des Erhitzens desselben Kaolins jedoch in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas dieses Maximum schon bei 550° durchschritten (Fig. 3). Eine ähnliche Beobachtung ergibt sich in bezug auf den Kaolin I; hier wird das Maximum der Tonerdelösbarkeiten für die im Sauerstoff- bzw. Stickstoffstrom erhitzten Präparate bei 600°, für die im Chlorwassergasstrom erhitzten jedoch schon bei 500° beobachtet (Fig. 2, Feld a).

ichtelektrisches Kolorimeter

ausländische Schutzrechte — nach Dr. B. LANGE

Neues Universalmodell II

mit Meßblende und Trommelablesung

öchste Empfindlichkeit! Meßbereich v. 0,1-100 % Absorption kontinuierlich regelbar chtabsorption am Zeigerinstrument sofort ablesbar! Eröffnet neue Möglichkeiten r die absolut zuverlässige Bestimmung der Konzentration aus Farbe und Trübung

Speziell konstruiert für den Verwendungsbereich des Chemikers, Mediziners, Physiologen, Bakteriologen, Kolloid- und Nahrungsmittelchemikers, Milchwirtschaftlers sowie für Fabriklaboratorien, Brauereien und Zuckerfabriken.

Weitere Anwendungsgebiete

Phosphorbestimmung im Boden für schnelle Serien-Analysen. Kolorimetrische ph-Messungen, Leichtmetall-Analysen, Wasseruntersuchungen, Farbmessungen am Harn, Serum, Nährböden, Nährbouillon, Sirup, Leim, Gelatine, Milch, Bier. Bestimmung der Stammergrade von Zuckersäften. Messung fester und pulverförmiger Körper mit Reflektoreinsatz.

Unser lichtelektrisches Kolorimeter ist entstanden aus dem Bestreben ein für die Bedürfnisse der Industrie und Wissenschaft geeignetes Photometer zu schaffen, das **unabhängig von der Sehtüchtigkeit des Beobachters** eine schnelle und **objektive** Messung gestattet. In wenigen Jahren hat sich unser Kolorimeter*) bereits tausendfach in Wissenschaft und Technik bewährt. Unser stetes Bemühen, das Instrument so zu gestalten, daß es allen Anforderungen entspricht, hat nicht nur zu wesentlichen Verbesserungen geführt, sondern das Kolorimeter ist durch Zusatzgeräte immer vielseitiger geworden. Unser neues Universalmodell ist für alle kolorimetrischen Methoden geeignet. Die eingebaute Meßblende mit Trommelablesung dient für die Kompensationsmethode, die von Helligkeitsschwankungen völlig unabhängig ist.

*) Ausführliche Angaben über Aufbau und Wirkungsweise befinden sich in dem Buch von Dr. B. Lange „die Photoelemente und ihre Anwendung", Verlag Joh. Ambrosius Barth, Leipzig 1936, und „Photoelements and Their Application", Reinhold Publishing Corp., New York, USA, 1938.

Die besonderen Vorzüge unseres lichtelektrischen Kolorimeters

Völlig objektive Messung ohne jede Ermüdung.

Sofort ablesbare Absorptions- und Extinktionswerte.

Höchste Empfindlichkeit durch Anwendung von 2 Photoelementen in Differenzschaltung. Kontinuierlich regelbar von 0,1—100% Absorption.

Unmittelbarer Netzanschluß für jede Spannung und Stromart.

Gleichzeitig anwendbar für Akkubetrieb. Volle Empfindlichkeit bereits bei 4 Volt, 4 Watt.

Eingebaute Optik mit gerichtetem Strahlengang.

Lichtschutzkappen für Küvetten und Lampen ermöglichen Messung im völlig erleuchteten Raume.

Wärmeschutzfilter befinden sich neuerdings in jedem Kolorimeter und verhindern die störende Erwärmung von Zellen und Lösungen.

Reflektoreinsatz für die Messung fester und pulverförmiger Körper.

Reagenzglaseinsätze für Serienmessungen.

Mikroküvetten ab 0,1 ccm.

Monochromatische Messungen mit Natrium- und Quecksilberlampe mit Spektralfiltern.

und des neuen Universalmodells II

Meßblende mit Trommelablesung für Messungen nach der Kompensationsmethode unabhängig von Helligkeitsschwankungen der Lampe Anwendbar für alle kolorimetrischen Methoden, Ausschlags-, Substitutions- und Kompensations-Methode.

Neue Zusatzgeräte

Für Serien-Analysen haben sich besonders die maßhaltigen KPG-Reagenzröhren bewährt. Diese Röhren werden neuerdings geliefert für 1, 5, 10 und 20 ccm Flüssigkeit.

Besondere Vorteile bei schnellen Serien-Analysen bietet die neue

Einrichtung für Abflußröhren.

Die zu messende Lösung wird in das Abflußrohr eingefüllt und nach der Messung in ein darunter befindliches Gefäß entleert.

Zur Konstanthaltung der Lampenhelligkeit dienen die **Pufferungsgeräte** mit Akku für 4 und 6 V. Besonders einfach und ohne jede Wartung arbeitet der neue **magnetische Spannungsgleichhalter,** der auch für Niederspannungslampen anwendbar ist.

Günstiger Preis

Das Kolorimeter Universalmodell II mit Meßblende und Trommelablesung, mit aufgebautem Meßinstrument mit Doppelskala für Absorption und Extinktion mit 2 Photoelementen S 60 und 3 säurefest verkitteten Küvetten für 100 ccm in Holzkasten kostet RM 350,—.

Trotz verschiedener Verbesserungen und der neuen Wärmeschutzfilter, mit denen jedes Gerät ausgerüstet wird, hat sich der Preis nicht erhöht. Zusatzteile zum Kolorimeter konnten sogar auf Grund der erhöhten Fabrikationsmenge verbilligt werden.

Kolorimeter-Broschüre

Eine eingehende Beschreibung nebst Gebrauchsanweisung enthält unsere ausführliche Kolorimeter-Broschüre, die kostenlos zur Verfügung steht. Dieselbe enthält auch Angaben über folgende Zusatzgeräte:

Lichtfilter — Spektrallampen — Reflektor-Einsatz — KPG-Reagenzgläser — Einrichtung zur Erzielung konstanter Beleuchtung — Akku und Lampen für Netzanschluß und Niederspannung.

Auch die neue Einrichtung für Abflußröhren ist beschrieben und abgebildet.

Fachurteile

Dr. Akermann, Paris: „Die beiden Kolorimeter sind in meinem Besitz. Ich habe sofort damit Versuche ausführen lassen, um zu sehen, ob die beiden Apparate untereinander und verglichen mit dem meinigen dieselben Resultate ergeben. Es freut mich, Ihnen mitteilen zu können, daß sämtliche unternommenen Messungen in sehr zufriedenstellender Weise übereinstimmen. Wie Sie wahrscheinlich bereits erfahren haben, ist Ihnen gestern auf meine Veranlassung hin von unserer Firma ein 5. Kolorimeter bestellt worden, so daß nun unsere sämtlichen inländischen Fabriken mit Ihrem Photokolorimeter arbeiten werden ....."

Weitere ausführliche Fachurteile und Literatur-Angaben befinden sich in der ausführlichen Kolorimeter-Broschüre.

Durchfluß-Kolorimeter

Für laufende Betriebsmessungen mit Signal- und Kontroll-Einrichtung dient eine vergrößerte Spezial-Ausführung, das Durchfluß-Kolorimeter. Abbildung und Beschreibung enthält die neue Kolorimeter-Broschüre.

Reagenzglas-Kolorimeter

Für Serien-Analysen speziell bei P_2O_5 - Bestimmung im Boden dient eine vereinfachte Ausführung, das Reagenzglas-Kolorimeter nach Dr. Riehm und Dr. B. Lange (Sonderliste 21/38).

Weitere Druckschriften:

Photoelemente — Reflexionsmesser — Glanzmesser — Beleuchtungsmesser — Multiflex-Galvanometer — Transparenz- und Schwärzungsmesser — Spaltokular — Photoelektrische Meßgeräte für Röntgenstrahlen — Photoelektrische Schaltgeräte für Regel- und Signalanlagen.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

Spezialfabrik lichtelektr. Zellen u. Apparate
Bln.-Zehlendorf, Hermannstr. 14-18
Fernruf: 85 08 88 Tel.-Adr. Photozelle Berlin

Ich habe Interesse für das lichtelektrische Kolorimeter und bitte um kostenlose Zusendung der ausführlichen Druckschriften.

Name _____

Anschrift _____

Besondere Angaben erwünscht über: _____

_____

Verzeichnis weiterer Druckschriften umseitig.

Ko

Weitere Druckschriften:

Photoelemente

Beleuchtungsmesser

Reflexionsmesser

Glanzmesser

Transparenz- und

Schwärzungsmesser

Photoelektrische Schaltgeräte

Multiflex-Galvanometer

Neu!

Fluoreszenzkolorimeter

Spektralphotometer

Gewünschtes bitte unterstreichen

POSTKARTE

Firma

Dr. B. LANGE

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Appa

Berlin-Zehlendo

Hermannstraße 14

Keineswegs das gleiche gilt jedoch für die Löslichkeiten der Kieselsäure (Fig. 2, Feld b).

Die durch die Gegenwart des Chlorwasserstoffgases schon bei tieferen Temperaturen erzielte Bildung des Meta-Kaolins bewirkt es, daß dieser Meta-Kaolin in einem reaktiveren weniger gealterten Zustand gefaßt wird. Diese erhöhte Reaktivität kommt nämlich auch in den Tonerdelösbarkeiten zum Ausdruck. Während bei dem Kaolin II die höchste Lösbarkeit der Tonerde bei dem auf 600° in Luft vorerhitzten Präparat etwa mit $c_1 = 185$ gefunden wurde, liegt für den gleichen Kaolin der höchste Wert der Tonerdelösbarkeiten für die im Chlorwasserstoffgas hergestellten Präparate bei dem auf 550° vorerhitzten Präparat etwa mit einem $c_1 = 370$ (Fig. 3). Dies bedeutet, daß die höchsten Tonerdelösbarkeiten, welche innerhalb der im Chlorwasserstoffgas hergestellten Präparatenreihe beobachtet wurden, doppelt so hoch waren als die höchsten Tonerdelösbarkeiten, welche innerhalb der an der Luft hergestellten Präparatenreihe beobachtet wurden. Ein ähnlicher Effekt, wenn auch in etwas geringerem Ausmaße, wurde bei den Versuchen mit Kaolin I festgestellt (Fig. 2, Feld a).

Auch hier muß darauf hingewiesen werden, daß das Chlorwasserstoffgas keineswegs auch die gleiche aktivierende Wirkung auf die Kieselsäure ausübt. Die maximalen Lösbarkeiten der Kieselsäure liegen bei den in Stickstoff, Sauerstoff und auch Wasserdampf erhitzten Reihen höher als bei der in Chlorwasserstoffgas erhitzten Reihe (Fig. 2, Feld b). Daher weist auch bei den in Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Präparaten der prozentuale Anteil an Kieselsäure von der insgesamt in Lösung gegangenen Stoffmenge ($Al_2O_3 + SiO_2$) gegenüber all den in anderen Fremdgasen hergestellten Präparaten ein Minimum auf (Fig. 2, Feld c).

Wir erklären uns die die Tonerde (im Gegensatz zur Kieselsäure) bevorzugende Wirkung des Chlorwasserstoffgases damit, daß das HCl dank seiner Affinität zu Al_2O_3 (die allerdings unter den gegebenen Umständen zu einer Verbindungsbildung nicht ausreicht) vorwiegend das Al_2O_3 aus seiner Kaolinbindung herauslockert. In diesem aufgelockerten Zustand wird es sich dann dank der gleichen Affinität an das Al_2O_3 bevorzugt adsorbieren und nach dem Prinzip der Stabilisierung eines Zustandes durch Adsorption die Lebensdauer dieses aufgelockerten aktivierten Zustandes verlängern. In bezug auf die Kieselsäure trifft ungefähr das Gegenteil zu. Insbesondere ist die alternde, zu schwer löslichen Zuständen der Kieselsäure führende Wirkung der Salzsäure schon bei mäßig hohen Temperaturen aus der analytischen Chemie bestens bekannt.

Die durch die Gegenwart des Chlorwasserstoffgases bewirkte aktivierende Wirkung prägt sich jedoch nicht nur in einer erhöhten Lösbarkeit der Tonerde aus. Des lockeren Zustandes, in welchem sich die so hergestellten Präparate befinden, ist schon früher gedacht worden (Abschnitt 17). Ergänzend sei hierzu angegeben, daß sich diese Auflockerung bis in die feinsten Poren erstreckt. Bei den bis etwa 300° vorerhitzten Präparaten ist bei den im Chlorwasserstoffgas hergestellten das Volumen derjenigen Poren, deren Durchmesser zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegt, etwa dreimal so groß, das Volumen derjenigen Poren, deren Durchmesser zwischen $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegt, etwa doppelt so groß wie bei den an der Luft vorerhitzten Präparaten (Fig. 6, Feld f). Auffallend ist es, daß sich bei den im Chlorwasserstoffgas hergestellten Präparaten diese Volumina bei der Vorerhitzung bis etwa 250° noch vergrößern, um bei einer noch weiteren Erhitzung eine stark absinkende Tendenz zu zeigen, um schließlich bei etwa 600° die gleichen kleinen Volumsbeträge anzunehmen, wie sie den an der Luft vorerhitzten Präparaten eigen sind. Überhaupt zeigen sich bei einer über 600° hinausgehenden Erhitzung keine nennenswerten Verschiedenheiten zwischen den an der Luft und im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Präparaten. Die eigentliche Meta-Kaolinbildung in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas ist mit einer Verringerung des Volumens derjenigen Kapillaren verbunden, deren Durchmesser etwa zwischen $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ und $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm liegt (Fig. 6, Feld f).

Im Einklang mit der größeren Porosität der im Chlorwasserstoffgas vorerhitzten Präparate steht auch ihr großes Sorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf (Fig. 6, Felder c und d).

Die Erwartung, daß die im Chlorwasserstoffgas hergestellten Präparate ein bevorzugtes selektives Adsorptionsvermögen gegenüber Chorwasserstoffgas zeigen werden, ist nicht eingetroffen (Fig. 5, Feld e), eine nähere vergleichsweise Beschreibung dieser Eigenschaften geben in Fig. 6 die Felder g bis j. Hingegen zeigt die Salzsäure gegenüber den im Chorwasserstoffgas hergestellten Präparaten im Vergleich zu der Schwefelsäure ein etwas bevorzugtes Lösungsvermögen: in der Fig. 5 liegt bis zu $t_1 = 600°$ die Kurve q_1 höher als die Kurve q_2.

27. Inwieweit hängt die Menge der lösbaren Tonerde von dem Lösungsmittel ab?

Wir haben sowohl in einer Präparatenreihe, welche durch Vorerhitzung an der Luft, wie auch an einer solchen, welche durch Vorerhitzung im Chlorwasserstoffgas entstanden ist, die lösbaren Anteile der Tonerde bestimmt, indem wir bei jedem Präparat die Lösbarkeit sowohl in Salzsäure wie auch Schwefelsäure bestimmter Konzentrationen feststellten (Fig. 3). Bei ein und demselben Präparat unterscheidet sich die in Salzsäure in Lösung gegangene Menge von der von der Schwefelsäure aufgelösten kaum jemals wesentlich; die verhältnismäßig größten Unterschiede treten allenfalls bei den Präparaten des Entwässerungsabschnittes α auf (Abschnitt 18 und 19), wo aber wieder die Absolutwerte der gelösten Mengen klein sind. Eine so geringe Abhängigkeit von dem Lösungsmittel erlaubt die Vorstellung, daß sich die in jedem Präparat enthaltene Gesamt-Tonerde ohne nennenswerte kontinuierliche Übergänge in einen leicht lösbaren und einen schwer lösbaren Anteil unterscheiden läßt. Ein solches Verhalten ist bereits bestens studiert an Erhitzungsreihen, deren Präparate aus reinem Aluminumoxyd bestehen (116. Mitteilung, loc. cit., Abschnitt 10, S. 279f.).

Im Falle der Kaolin-Präparate dürfte es sich hierbei um eine näherungsweise richtige Vorstellung handeln, die allerdings für viele praktische Zwecke ausreichend und in ihrer Handgreiflichkeit sehr bequem ist. Würde man statt Salzsäure oder Schwefelsäure etwa schwefelige Säure oder geschmolzenes Alkali-pyrosulfat verwenden, so würden bei den verschiedenen Lösungsmitteln sicher Unterschiede in der gelösten Menge in Erscheinung treten. Aber auch schon bei der Salzsäure und Schwefelsäure (welche wir in ungefähr der gleichen Konzentration verwendet haben) treten Verschiedenheiten in der Lösungswirkung auf, die wir für deutlich größer als den experimentellen Fehler erachten. Diese Verschiedenheit und deren qualitative Gesetzmäßigkeit (Abschnitt 26, letzter Absatz) läßt individuelle Merkmale erkennen, welche auf individuelle Wirkung des bei der Entstehung des Präparates anwesenden Fremdgases zurückzuführen sind.

28. Die große Mannigfaltigkeit in den bei den Meta-Kaolinen verwirklichbaren Zuständen.

Die Wirkung des Fremdgases auf die Entwässerungsvorgänge des Kaolins liegt nicht nur darin, daß sie die Geschwindigkeit des Ablaufes verändert, die Wirkung besteht auch darin, daß die Zwischenzustände, welche auf dem Wege von stets dem gleichen Ausgangsstoff (Kaolin) zu stets dem gleichen endgültigen Reaktionsziel (Mullit + SiO_2) durchschritten werden, je nach dem anwesenden Fremdgas qualitativ verschieden sind. Das Fremdgas zeigt seinen Charakter als Katalysator nicht nur in seiner geschwindigkeitsverändernden, sondern auch in seiner reaktionslenkenden Wirkung. Daß sich die Entwässerungsprodukte des Kaolins je nach dem Charakter des bei ihrer Entstehung anwesenden Fremdgases untereinander bis in die schmalsten Poren und darüber hinaus wahrscheinlich bis in die Gitterbaufehler und damit in den Chemismus hinein unterscheiden und daß die Qualität und Quantität ihrer adsorbierenden Zentren einer gleichen Abhängigkeit unterliegt und die größten individuellen Mannigfaltigkeiten aufweist, ist bereits gezeigt worden (Abschnitt 26, Fig. 6). Von besonderem Interesse sind die Verschiedenheiten in der chemischen Charakteristik, wie sie sich etwa in dem individuell verschiedenen Verhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln äußern.

Dabei bleibt die Mannigfaltigkeit der untereinander chemisch verschiedenen Zustandsformen keineswegs auf Systeme der vorliegenden Art beschränkt. Sie sind bei den Oxyden[49]), Oxydhydraten[50]) und den aus diesen Komponenten aufgebauten Sytemen an der Tagesordnung. Die anorganische Chemie weist kaum eine geringere Mannigfaltigkeit chemischer Zustände von Körpern mit gleicher analytisch-chemischer Zusammensetzung auf, wie dies für die organische Chemie kennzeichnend ist. Dieses Gebiet der Kolloidchemie ist noch kaum übersehbar. Wenn der Organiker mit seinen Denkmethoden an dieses Gebiet herantritt, so sieht er sich einer Unzahl von Isomeren gegenüber[51]). Eine systematische Aufklärung in konstitutiver Beziehung ist von Fricke[52]) und Mitarbeitern in Angriff genommen; hierbei ist die Feststellung etwaiger qualitativer Verschiedenheiten bei mangelhafter Gitterausbildung gleichen Ausmaßes vorläufig noch zurückgestellt worden. Die Topochemie von

[49]) Vgl. beispielsweise in bezug auf die Zinkoxyde, 66. Mitteilung: G. F. Hüttig und Mitarbeiter, Kolloid-Beih. **39**, 277 (1934).

[50]) R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937).

[51]) Bezüglich des Aluminiumhydroxyds vgl. z. B. R. Willstätter und H. Kraut, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 49 (1923) u. v. a. O.

[52]) R. Fricke, Angew. Chem. **51**, 863 (1938).

Kohlschütter und Feitknecht[53]) beschäftigt sich mit der chemischen Charakteristik solcher Verschiedenheiten.

29. Die Einwirkung verschiedener Fremdgase auf den Entwässerungsverlauf von Kaolinen.

Wir haben die Entwässerung des Kaolins in Gegenwart einer Reihe von Fremdgasen ausgeführt und die Wirkung des Fremdgases an dem Fortschritt der Entwässerung (Fig. 2, Feld d), der Lösbarkeit der Tonerde (Fig. 2, Feld a) und der Kieselsäure (Fig. 2, Feld b) geprüft. Im Sinne der Ausführungen des Abschnittes 26 kann die auflockernde Wirkung des Fremdgases auf die Tonerde um so größer angenommen werden, je höher und in Übereinstimmung damit bei je tieferen Temperaturen das Lösbarkeitsmaximum der Tonerde auftritt (Feld a). Bei einer solchen Betrachtungsweise reihen sich die Fremdgase nach fallender Wirkung geordnet folgendermaßen:

HCl, (ungetrocknet) NO_2, $4\,NO_2 + O_2$, O_2, N , H_2O. Nimmt man als Kriterium für die Größe der Wirkung die Temperatur an, bei welcher etwa die Hälfte des Wassers aus der Substanz ausgetrieben ist, wobei man der tieferen Zersetzungstemperatur die höhere Wirksamkeit zuordnet, so sind die individuellen Verschiedenheiten wenig auffallend (Feld d). Immerhin läßt sich auf dieser Grundlage wieder nach fallender Wirkung etwa die folgende Reihung angeben: (feuchtes) NO_2, HCl, $4\,NO_2 + O_2$, O_2, N_2, H_2O.

Bei der Diskussion muß man zunächst dem Wasserdampf eine Sonderstellung zuweisen. Er ist nicht Katalysator, sondern an einer Verschiebung der Gleichgewichtslage beteiligt, somit also Reaktions-Partner. Er setzt dem ansonsten in das partielle Vakuum entströmenden Wasserdampf eine im entgegengesetzten Sinn verlaufende Reaktion entgegen. Es ist somit verständlich, daß er etwa im Vergleich zu dem als „inert" geltenden Stickstoff — eine Verlangsamung der Wasserabgabe und somit wohl auch der Meta-Kaolinbildung bewirkt.

Von den übrigen Gasen zeichnen sich HCl, feuchtes NO_2 und das Gemisch $4\,NO_2 + O_2$ (im Gegensatz zu O_2 und N_2) durch eine ausgeprägte Affinität zu dem Al_2O_3 aus, welche unter anderen äußeren Umständen zu einer Verbindungsbildung ($AlCl_3$ bzw. $Al(NO_3)_3$) ausreichen würde. So können wir die positive katalytische Wirkung dieser Gase verstehen (Abschnitt 25). Eine ähnliche Sachlage wurde bei der katalysierenden Wirkung der Fremdgase auf den Übergang $\gamma\,Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ beobachtet (118. Mitteilung, loc. cit., Fig. 5, S. 38).

Zusammenfassend sei darauf hingewiesen, daß man durch eine entsprechende Wahl des bei der Entwässerung des Kaolins (Kalzination) anwesenden Fremdgases einen Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Entwässerungsprodukte ausüben kann. Die Versuche werden fortgesetzt.

* * *

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau zu großem Danke verpflichtet, daß sie uns durch ihre Unterstützung ermöglichten, die vorliegenden Untersuchungen zum Abschluß zu bringen.

[53]) W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Physik physik. Chem. **21**, 2. Heft (1930).

Aus dem Physikalisch-chemischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule München.

Das Absorptionsspektrum von reversiblen Polymerisaten aus Chinolinfarbstoffen.[1])

Von H. Ecker (München). (Eingegangen am 24. Januar 1940)

Von G. Scheibe und Mitarbeitern wurde bei einer größeren Reihe von Farbstoffen beobachtet, daß bei höheren Konzentrationen in wässeriger Lösung grundlegende Umformungen des Absorptionsspektrums, unter Umständen ganz neue und neuartige Spektren auftreten. Im Zusammenhang damit treten schmale Fluoreszenzbanden auf, die öfter genau an der Stelle des Absorptionsbandes liegen, also Resonanzfluoreszenz darstellen. Gleichzeitig hiermit treten hohe Viskosität, Elastizität, ferner sehr ausgesprochene Strömungsanisotropie sowohl der

[1]) D 91 (München 1939). XI. Mitteilung über „reversible Farbstoffpolymerisate" von G. Scheibe und Mitarbeitern, Angew. Chem. **49**, 563 (1936) I; **50**, 51 u. 212 (1937) II; **52**, 631 (1939) III; Naturwiss. **25**, 75 (1937) IV; **25**, 474 (1937) V; **25**, 795 (1937) VI; **26**, 412/413 (1938) VII; **27**, 499 (1939) VIII; Kolloid-Z. **82**, 1 (1938) IX; Z. wiss. Photogr. **38**, 1 (1939) X. (Die Arbeiten werden später nur mit römischen Ziffern zitiert.)

Absorptions- wie der Fluoreszenzerscheinungen auf.

Aus dem Absorptionsspektrum von Farbstoffgemischen, aus Depolarisationserscheinungen der Fluoreszenz und schließlich aus der Tatsache, daß 1 Löschmolekül genügt, um die Fluoreszenz von über 100000 Farbstoffmolekülen zu löschen, muß auf einen engen energetischen Zusammenhang von vielen Tausend Farbstoffmolekülen geschlossen werden.

Die Annahme erscheint demnach berechtigt, daß diese Farbstoffe als lange fadenförmige Hochpolymere vorliegen können. Der Polymerisationsvorgang kann in diesem Fall an Hand optischer Änderungen verfolgt werden. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war zunächst, einen Beweis zu erbringen, daß es sich tatsächlich um hochmolekulare Gebilde handelt. Weiter sollte, wenn möglich, eine Aussage über die Größe der hochmolekularen Gebilde gemacht werden und ein Einblick in die Natur der Kräfte, die zur Polymerisation führen, gewonnen werden. Dies wurde durch zwei Verfahren der Polymerisationsgradbestimmung auf Grund von thermodynamischen und Gleichgewichtsbetrachtungen erreicht.

Es sei hier auf die wesentlichen Unterschiede zwischen den von uns und den von anderen Autoren betrachteten Zusammenlagerungsvorgängen zu hochmolekularen Gebilden hingewiesen. Während bei den von Staudinger, K. Meyer, Marck u. a. untersuchten Polymerisaten eine hauptvalenzmäßige Verkettung der einzelnen Bausteine auftritt, lagern sich die in dieser Arbeit betrachteten Farbstoffmoleküle mit van der Waals'schen Kräften zusammen. Vor allem aber ist bei den meisten bisher bekannten Polymerisationsvorgängen die Reaktionsgeschwindigkeit des Polymerisationsvorganges so gering, daß sich während des Vorgangs häufig kein Gleichgewicht einstellt[2]), während bei unseren Beobachtungen stets zwischen monomolekularem und polymerisiertem Farbstoff verschiedener Polymerisationsstufen ein wohldefiniertes Gleichgewicht besteht, das von der Temperatur und der Konzentration abhängig ist und stets von beiden Seiten her leicht erreicht werden kann. Es wurde deshalb von G. Scheibe für den beschriebenen Vorgang an Chinolinfarbstoffen vorläufig die Bezeichnung „reversible Polymerisation" gewählt[3]).

[2]) Die Einstellung eines Gleichgewichts ist die Voraussetzung für die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden der Polymerisationsgradbestimmung. Kolloid-Z. **82**, 13 (1938).

Es wäre möglich, daß derartige reversible Polymerisation ganz allgemein eine Vorstufe zur hauptvalenzmäßigen (irreversiblen) darstellt. Untersuchungen von Mizushina, Morino und Jnoue[4]) sprechen hierfür. Diese Autoren finden, daß beim Polystyrol vor dem Eintreten einer Polymerisation durch Hauptvalenzen bereits eine beträchtliche Erhöhung der Viskosität auftritt. Ihre Versuche ließen sich jedoch bei uns nicht reproduzieren, so daß eine endgültige Entscheidung noch nicht getroffen werden kann.

I. Apparatur zur Messung der Absorptionsspektren.

Die Absorption von Farbstofflösungen folgt im allgemeinen dem Lambert-Bee'schen Gesetz, das besagt, daß die Extinktion ε einer Lösung bei der Wellenzahl ν

$$\varepsilon(\nu) = -\log \frac{J(\nu)}{J_0(\nu)} = K(\nu) \cdot c \cdot d$$

ist.

Hierin bedeuten:

J_0 = die Intensität des eingestrahlten Lichtes;
J = die Intensität nach Durchstrahlen der Farbstofflösung;
d = die Dicke der durchstrahlten Schicht in cm;
c = die Konzentration der Lösung in Mol/Lit.;

$K(\nu)$ ist bei Gültigkeit des Gesetzes eine nur von der Wellenzahl ν abhängige Größe (also unabhängig von c und d) und wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet; da die Extinktion eine reine Zahl ist, ergibt sich als Dimension von K

$$\frac{1}{\text{cm Mol/Lit.}}.$$

Zur Messung von Absorptionskurven, d. h. der Funktion $K = f(\nu)$, wurden bisher häufig die sehr genauen lichtelektrischen Methoden

[3]) Staudinger (Angew. Chem. **42**, 68, 1929) unterscheidet zwischen Polymerisation für hauptvalenzmäßige und Assoziation für nebenvalenzmäßige Verkettung gleichartiger Moleküle. Demnach läge nach Staudinger bei den Chinolinfarbstoffen nur eine Assoziation vor. Da hier aber die physikalischen Eigenschaften und besonders das Spektrum grundlegend verändert werden, wurde von reversibler Polymerisation gesprochen, denn die Zusammenlagerung der Farbstoffmoleküle gleicht vielmehr den hauptvalenzmäßig verbundenen Polymerisaten als den locker durch Nebenvalenzkräfte vereinten Schwärmen der Assoziate, z. B. beim H_2O, deren physikalische Eigenschaften gegenüber den Einzelmolekülen nur wenig geändert sind. Bei den gleichen Farbstoffen läßt sich unter anderen Bedingungen auch optisch unwirksame Assoziation erzielen, wie von G. Scheibe und Mitarbeitern durch den Verteilungskoeffizienten nachgewiesen wurde. Siehe Kolloid-Z. **82**, 3 (1938).

[4]) Mizushina, Morino und Inoue, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 136 (1937).

benutzt[5]). Sie sind jedoch sehr zeitraubend und kommen deshalb für die vorliegenden Untersuchungen nicht in Frage, wo es sich darum handelt, durch ausgedehnte Reihenversuche möglichst viel Material zu sammeln, aus dem weitere Schlüsse gezogen werden können. Außerdem ist eine allzu große Genauigkeit bei der Messung der Extinktion zwecklos, da durch die Verwendung der Schichtdicken von nur einigen μ, die infolge des hohen Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe benutzt werden müssen, Fehler von 3—10 Proz. für K auftreten; bei einigen Farbstoffen sind außerdem auch durch die Zersetzung im Licht während der Messung beträchtliche Fehler nicht zu vermeiden.

Es mußten also den lichtelektrischen Methoden die schnelleren visuellen vorgezogen werden. Unter diesen wurde von anderen Autoren meist das König-Martens'sche Spektralphotometer[6]) zu Absorptionsmessungen benutzt. Dieser Apparat war jedoch für die vorliegenden Untersuchungen ungeeignet, da in ihm die Farbstofflösung von der vollen Intensität des unzerlegten Lichtes getroffen wird. Infolgedessen tritt photochemische Zersetzung einiger Chinolinfarbstoffe ein, ferner Erwärmung der Lösung (einige Zehntel °C Temperaturdifferenz können die Absorption schon wesentlich ändern), wodurch die Meßwerte beträchtlich gefälscht werden. Es wurde deshalb ein Spektralphotometer verwendet, bei dem die Lösung nur von spektral zerlegtem Licht getroffen wird.

Fig. 1 zeigt die schematische Darstellung der Apparatur. Die gerade Wolframdrahtwendel einer 60 Wattlampe wird auf dem verstellbaren Eintrittsspalt eines Fuess-Zweiprismenmonochromators abgebildet. Das aus dem (nicht verstellbaren) Austrittsspalt kommende einfarbige Licht tritt durch einen Wassertrog, der wie eine planparallele Platte wirkt und durch Drehen um eine vertikale Achse zum seitlichen Justieren des Strahlenganges dient, in den Eintrittsstutzen des „Leifo"-Photometers der Fa. E. Leitz. Hier wird der Strahl geteilt. Ein Bündel (I) durchläuft zuerst ein leichtes Graufilter und dann die Küvette mit Farbstofflösung, das andere (II) eine Justiereinrichtung und danach eine Anordnung von Nicol'schen Prismen, die eine meßbare Schwächung der Intensität J des Strahles II gestattet.

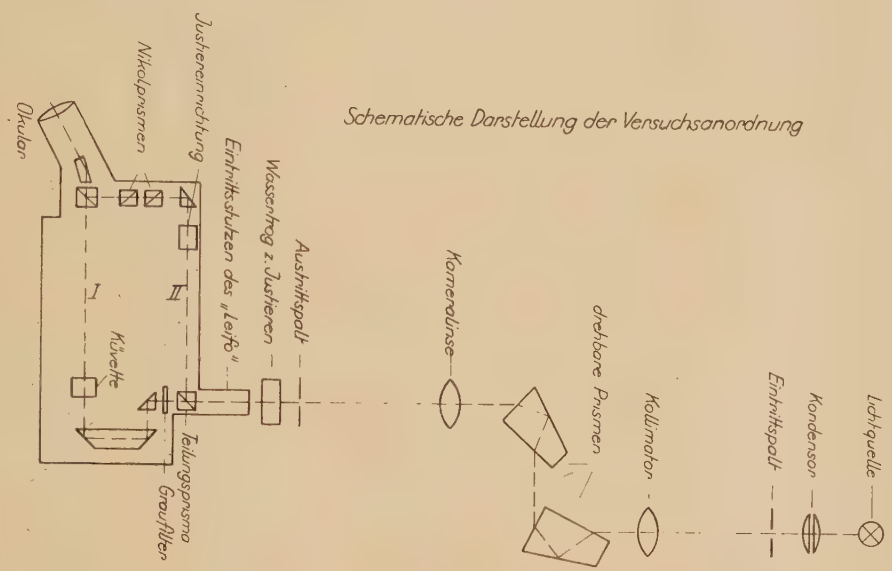


Fig. 1

In einem Zwillingsprisma werden die Strahlen I und II so vereinigt, daß sie im Gesichtsfeld als zwei scharf aneinander grenzende Halbkreise erscheinen, die mit Hilfe der Nicols auf gleiche Helligkeit gebracht werden können.

In den meisten anderen Photometern (z. B. Pulfrich und König-Martens)[7]) wird gleichzeitig in den einen Strahlengang die Küvette mit Lösung, in den anderen eine gleiche Küvette mit Lösungsmittel gebracht und dann ε_1 bestimmt. In einer zweiten Messung werden die beiden Küvetten ausgetauscht und so ε_2 ermittelt Die tatsächliche Extinktion ε der Lösung ist dann das arithmetische Mittel aus ε_1 und ε_2; durch das Vertauschen der Küvetten fällt die eventuell vorhandene Ungleichheit der Intensität des eingestrahlten Lichtes in den beiden Strahlengängen aus der Rechnung heraus[8]).

[5]) Zum Beispiel H. v. Halban und E. Zimpelmann, Z. physik. Chem. **117**, 461 (1935), sie erhalten eine Genauigkeit von 0,2—0,5 Proz. für ε, ferner E. Rager, Dissert. T. H. (München 1936).

[6]) F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. Physik**12**, 984 (1903).

[7]) L. Pulfrich, Z. Instrumentenkunde**45**, 35 (1925).

[8]) F. F. Martens und F. Grünbaum, a. a. O. S. 996.

Beim „Leifo" sind dagegen nur etwas mehr als halb so viel Messungen wie bei jenen Verfahren zum Aufnehmen einer Absorptionskurve nötig, wenigstens bei farblosen Lösungsmitteln. Es muß hier zunächst der Nullpunkt bestimmt, d. h. die Extinktion ε_0 für eine mit Lösungsmittel gefüllte Küvette gemessen werden, wobei zugleich die ungleichmäßige Intensität der beiden Strahlengänge (sie sind nicht symmetrisch wie bei den anderen Photometern) und die Verluste durch die Absorption des Lösungsmittels und durch Reflexion berücksichtigt werden. Eine zweite Messung, bei der eine Küvette mit Farbstofflösung in den Strahlengang I gebracht wird, ergibt die Extinktion ε' für Farbstoff + Lösungsmittel + Reflexionsverluste sowie eine additive Konstante für ungleichmäßige Intensität der beiden Strahlen I und II. Die tatsächliche Extinktion des Farbstoffs ergibt sich also zu $\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon_0$.

Es zeigte sich, daß ε_0 je nach der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes sich ändert, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, obwohl das Lösungsmittel (H_2O) farblos war. Dieser Umstand ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Graufilter, welches sich im Strahlengang I befindet, nicht ideal grau ist, vielleicht auch auf die Tatsache, daß die brechenden Kanten der Prismen und ihre Drehachsen im Monochromator nicht genau parallel sind (das Spektrum hebt sich von rot nach blau in der Spaltebene um ca. 0,3 mm).

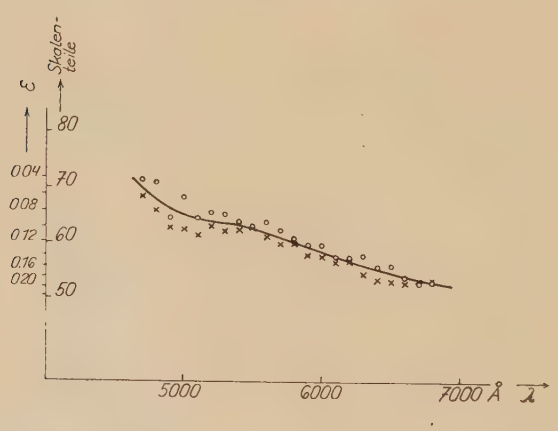


Fig. 2. Abhängigkeit der Lage des Nullpunktes von λ.

Es scheint erforderlich, die Werte der Fig. 2, d. h. die Farbabhängigkeit von ε_0 von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da Anzeichen darauf hindeuten, daß sie sich während einer längeren Betriebsdauer von einigen Monaten bisweilen ändern.

Ferner wurde festgestellt, daß der Wert von ε_0 für eine bestimmte Wellenlänge innerhalb längerer Zeiträume beträchtlichen Schwankungen unterliegt. Zunächst verändert sich ε_0 kurz nach Einschalten der Lichtquelle meist stark und erreicht erst etwa nach $^3/_4$stündiger Brennzeit von dieser einen Endwert. Wahrscheinlich verschiebt die Drahtwendel der Lampe anfangs ihre Lage, so daß sich die Ausleuchtung des Spaltes ändert; erst wenn sich thermisch ein stationärer Zustand in dem Kasten, der die Beleuchtungseinrichtung umschließt, eingestellt hat, kommt die Wendel zur Ruhe und ε_0 wird konstant. Dann ändert sich ε_0 während einer Messung nicht mehr als höchstens $\rightarrow 0{,}01$; dagegen zeigt ε_0 über längere Zeiträume, d. h. einige Tage, gelegentlich Schwankungen bis zu 0,10, ohne daß hierfür ein Grund ersichtlich wäre, während es dann wieder bisweilen viele Wochen auf $\pm 0{,}01$ konstant bleibt. Es ergibt sich hieraus also, daß eine Nullpunktsbestimmung vor und nach jeder Meßreihe notwendig ist.

Meist wurde zur Nullpunktsbestimmung nicht eine gesonderte Küvette benützt, die mit Lösungsmittel gefüllt war, sondern die Extinktion ε_0 wurde an einer Küvette mit Farbstofflösung ermittelt bei einer Wellenlänge, bei der die gelöste Substanz noch nicht absorbiert. Das ist z. B. bei ψ-Isozyanin bei 6200 Å der Fall, hier ist ε_0 für eine der gewöhnlich üblichen Schichtdicken und Konzentrationen unter 0,001 (aus 20mal größerer Schichtdicke ermittelt).

Für jeden Meßpunkt der Absorptionskurven wurde aus mindestens 3 Photometereinstellungen gemittelt. Die Genauigkeit betrug dann für ε_0 und ε etwa je $\pm 0{,}01$[9]) bei Extinktionen bis zu 2,0 und Wellenlängen von 5000 bis 6500 Å. Da unter 5000 Å die Empfindlichkeit des Auges und die Intensivität der Lichtquelle stark nachlassen, steigt hier der Meßfehler für ε bis auf etwa $\pm 0{,}04$ bei 4600 Å. Der Fehler für die Extinktion $\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$ ergibt sich also im allgemeinen zu $\pm 0{,}02$ oder bei einem üblichen ε-Wert von 1,0 zu 2 Proz. Bei einiger Übung konnte eine Absorptionskurve mit 25 Meßpunkten in etwa 45 Minuten aufgenommen werden.

In der Apparatur wurde ein Doppelmonochromator der Fa. R. Fuess verwendet. Die Trommel zur Veränderung der Wellenlänge des durchgehenden Lichtes ist in Å geeicht. Diese Eichung des Monochromators wurde mit

[9]) Das entspricht einem Fehler von 1 Proz. in der Messung des Intensitätsverhältnisses $\frac{J}{J_0}$, wie es auch von anderen Autoren angegeben wird, z. B. F. Weigert, Optische Methoden der Chemie (Leipzig 1927), S. 121.

einer Quecksilber-Dampflampe bei den Linien 4961, 5461, 5770 und 5791 Å kontrolliert und für richtig befunden. Da sich die Trommel mit der Wellenlängenteilung während einer Benutzungsdauer von einigen Monaten bisweilen auf der Achse etwas verdreht hatte, mußte die Einstellung der Wellenlängen von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. Zu diesem Zweck wurde eine Küvette mit Neodymchloridlösung in das Photometer gebracht, es ließ sich dann durch Einstellen größter Dunkelheit leicht eine Justierung des Monochromators bei den schmalen Banden des Neodyms[10]) bei 5752 und 5213 Å[11]) vornehmen mit einer Genauigkeit von etwa ± 3 Å bei 5752 Å und von ± 2 Å bei 5213 Å.

Da Eintritts- und Austrittsspalt des Monochromators eine endliche Breite haben, erfolgt die Messung nicht bei einer scharf definierten Wellenlänge. Der Fehler, der hierdurch in den Absorptionskurven auftritt, soll im folgenden untersucht werden. Zunächst muß dazu die Intensitätsverteilung im Monochromatorlicht ermittelt werden. Der verstellbare Eintrittsspalt hatte im allgemeinen eine Breite von $d_1 = 0{,}2$ mm, der Austrittsspalt stets eine solche von $d_2 = 0{,}2$ mm. Die Brennweite der Kollimatorlinse beträgt 28 cm, die der Kameralinse 36 cm, der Eintrittsspalt wird also vergrößert und zwar mit $d_1' = \frac{36}{28} \cdot 0{,}2 \approx 0{,}26$ mm auf dem Austrittsspalt abgebildet[12]).

Fig. 3a stellt den Austrittsspalt dar (eng schraffiert) und die Abbildung des Eintrittsspaltes auf diesen (weit schraffiert) für die an der Trommel eingestellte Wellenlänge λ_0. Es tritt $\frac{0{,}20}{0{,}26}$ 77 Proz. der Intensität, die auf die Ebene des Austrittsspaltes auffällt, aus diesem aus[13]).

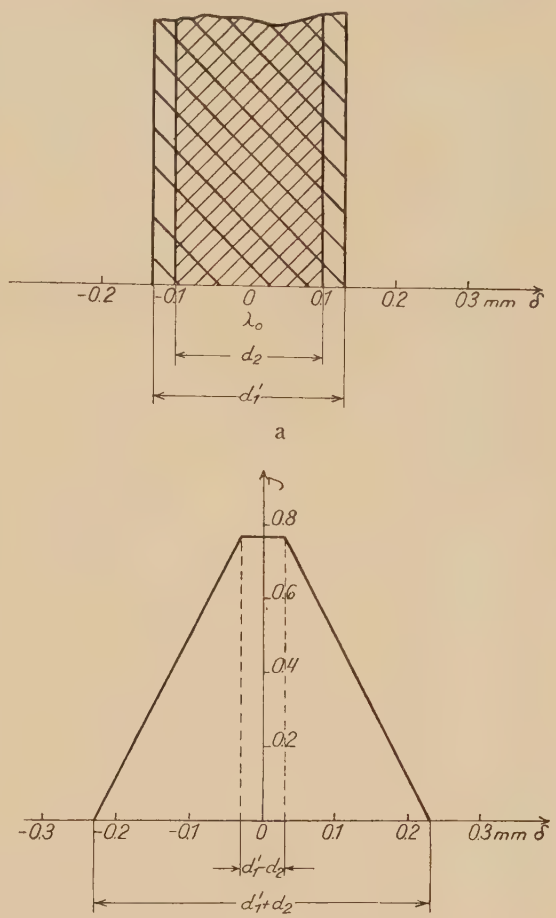


Fig. 3.
Zur Intensitätsverteilung des Monochromatorlichtes.

Betrachten wir die Abbildung des Eintrittsspaltes für eine Wellenlänge λ, für die das Bild entsprechend der Dispersionskurve des Monochromators um $= {}^1/_2 (d_1 — d_2) = 0{,}03$ mm verschoben ist, so geht auch hier noch 77 Proz. der eingestrahlten Intensität durch den Austrittsspalt. Für andere Werte von λ, für die die Verschiebung δ des Bildes größer als ${}^1/_2 (d_1' — d_2)$ ist, nimmt die Intensität des durch den Austrittsspalt gehenden Lichtes ab, und zwar geradlinig, wie man sich leicht überzeugt (bei einer Verschiebung um ${}^1/_2 d'$ wird z. B. nur 38,5 Proz. der Intensität durchgelassen). Für die Wellenlänge, der eine Verschiebung der Abbildung um ${}^1/_2 (d_1' + d_2)$ gegenüber λ_0 entspricht, erreicht die Intensität des Lichtes, das durch den Austrittsspalt geht, den Wert 0. Bei einer Veränderung der abbildenden Wellenlänge in entgegengesetzter Richtung gilt Entsprechendes. Fig. 3b zeigt

[10]) W. Prantl und K. Schreiner, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 107 (1934).

[11]) Diese Bande bei 5213 Å setzt sich aus zwei Banden bei 5219 und 5207 Å von etwa gleicher Intensität zusammen, die jedoch vom Monochromator nicht mehr getrennt werden; der gemeinsame Schwerpunkt liegt bei 5213 Å.

[12]) Die günstigsten Verhältnisse in bezug auf große Intensität und spektrale Reinheit werden erreicht, wenn $d'_1 = d_2$ ist (vgl. Ellias, Z. Instrumentenkunde **31**, 137, 1911). Diese Tatsache konnte jedoch nicht berücksichtigt werden, da der Austrittsspalt nicht verstellbar ist.

[13]) Unter der Voraussetzung, daß der Austrittsspalt und die Abbildung des Eintrittsspaltes auf diesem gleich lang sind. Ist dies nicht der Fall, so tritt noch ein Faktor auf, der jedoch am Ergebnis der Rechnung nichts ändert. Ferner wird auch die Beugung vernachlässigt, die jedoch bei den benutzten Spaltbreiten von 0,2 mm nicht beträchtlich ist.

die Intensitätsverteilung des vom Austrittsspalt durchgelassenen Lichtes für den λ_0 benachbarten Spektralbezirk. Aus der Dispersionskurve des Monochromators ergibt sich als Differenz der vom Austrittsspalt eben noch durchgelassenen Wellenlängen [entspr. $\delta = {}^1/_2 (d_1' + d_2)$] und der eingestellten Wellenlänge λ_0

$\lambda_0 = 4500$ Å $\pm$ 4,2 Å	$\lambda_0 = 5400$ Å $\pm$ 9,8 Å
4800 Å $\pm$ 5,4 Å	5700 Å $\pm$ 11,4 Å
5100 Å $\pm$ 8,0 Å	6000 Å $\pm$ 12,9 Å

Ist die Abbildung des Eintrittsspaltes schmäler als der Austrittsspalt, also $d_2 > d_1'$, so ändert sich an der Intensitätsverteilung nichts Grundsätzliches, auch in diesem Fall ist zunächst bis zu einer Verschiebung $\delta = {}^1/_2 (d_2 - d_1')$ die Intensität konstant, um dann bis zum Wert $\delta = {}^1/_2 (d_2 + d_1')$ auf 0 abzusinken. Die spektrale Intensitätsverteilung des Lichtes, das aus dem Austrittsspalt eines Monochromators kommt, wird also allgemein charakterisiert durch die Funktion

$$J(\delta) = J_{\lambda_0}, \text{ für } {}^1/_2 |d_1' - d_2| > |\delta|$$

$$J(\delta) = J_{\lambda_0} \cdot \frac{1}{d_2}\left[\frac{d_1' + d_2}{2} - |\delta|\right],$$

$$\text{für } {}^1/_2 (d_1' + d_2) > |\delta| > {}^1/_2 |d_1' - d_2|.$$

Hierin ist:

J_{λ_0} = die Intensität der eingestellten Wellenlänge λ_0.

$J(\delta)$ = die Intensität der Wellenlänge, die nach der Dispersionskurve des Monochromators einer Verschiebung um δ von λ_0 aus entspricht.

d_1' = die Breite der Abbildung des Eintrittsspaltes auf die Ebene des Austrittsspaltes.

d_2 = die Breite des Austrittsspaltes.

Diese Formel gilt für Wellenlängenbereiche, für die die Dispersionskurve des Monochromators $\delta = f(\lambda)$ als geradlinig und die spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle als konstant angenommen werden kann.

Nach Kenntnis dieser Intensitätsverteilung läßt sich der Einfluß der endlichen Spaltbreiten auf die Absorptionsmessung ermitteln. Er fällt bei normalen, breiten Absorptionsbanden von Farbstofflösungen nicht ins Gewicht. Merklich ist er dagegen bei den außergewöhnlich schmalen Banden von ψ-Isozyanin und verwandten Farbstoffen in konzentrierter wässeriger Lösung. Für ein solches Band, wie es Fig. 4 zeigt, sei er für zwei Wellenlängen λ_0[14]) hier berechnet.

[14]) Mit λ_0 sei die mittlere Wellenlänge des eingestrahlten Spektralbezirks bezeichnet, um die sich die Intensität symmetrisch verteilt.

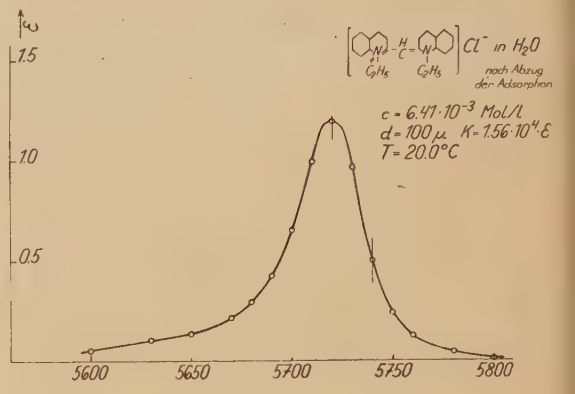
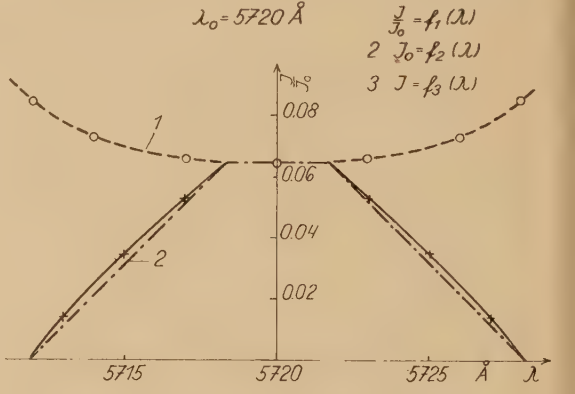
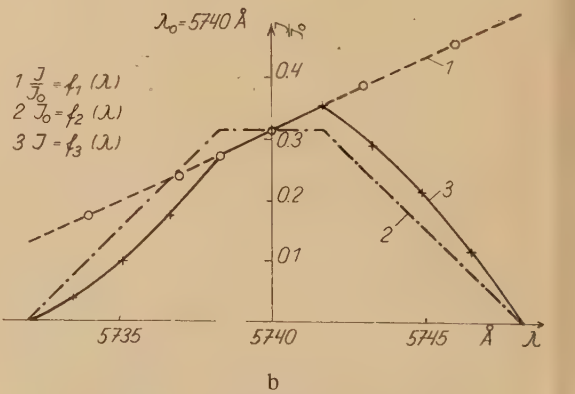


Fig. 4

Die Messung war, wie alle genauen Untersuchungen an schmalen Absorptionsbanden, mit einem Eintrittsspalt von 0,1 mm und einem Austrittsspalt von 0,2 mm Breite ausgeführt worden.



a



b

Fig. 5. Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Absorptionsmessung.

Für $\lambda_0 = 5720$ Å, also für das Maximum, zeigt in Fig. 5a Kurve 1 den Prozentsatz des vom Farbstoff durchgelassenen Lichtes in Abhängig-

keit von der Wellenlänge λ, $\frac{J}{J_0} = f_1(\lambda)$[15]), Kurve 2 die vom Monochromator eingestrahlte Intensität[16]) als Funktion von λ, $J_0 = f_2(\lambda)$, und Kurve 3 als Produkt aus 1 und 2 die tatsächlich im Photometerokular beobachtete Intensitätsverteilung[16]) $\frac{J}{J_0} \cdot J_0 = J = f_3(\lambda)$ im Strahl I (vgl. Fig. 1). In Strahl II und damit im Vergleichsfeld des Photometerokulars dagegen herrscht eine durch die Spaltbreiten des Monochromators gegebene Intensitätsverteilung, die der Kurve 2 entspricht. Wenn nun durch Einstellen des Nikols im Strahlengang II die Intensitäten der beiden Lichtstrahlen I und II für $\lambda = 5720$ Å gleich sind, so sind sie doch für andere Werte von λ im betrachteten Wellenlängenbereich verschieden groß und deshalb empfindet das Auge die Felder im Okular als ungleich hell, da es über die Fläche $\Sigma J\, d\lambda$ integriert[17]), und diese Flächen F_2 und F_3 unter den Kurven 2 und 3 verschieden groß sind. Die Größe dieses Unterschiedes ergibt sich folgendermaßen:

Als Extinktion ε_{5720} ist definiert:

$$\varepsilon_{5720} = -\log \frac{J}{J_0}.$$

Beobachtet wird jedoch bei gleicher Flächenhelligkeit der Meßfelder

$$\varepsilon_{5720}^* = -\log \frac{J \cdot \frac{F_3}{F_2}}{J_0} = -\log \frac{J}{J_0} - \log \frac{F_3}{F_2} = \varepsilon_{5720} - \log \frac{F_3}{F_2},$$

also ist

$$\varepsilon_{5720} = \varepsilon_{5720}^* + \log \frac{F_3}{F_2}.$$

$\frac{F_3}{F_2}$ wird aus Fig. 6a, die die Integration der Kurven 2 und 3 in Abb. 5a darstellt, zu

$$\frac{F_3}{F_2} = \frac{6{,}62}{6{,}32} = 1{,}05 \text{ bzw. } \log \frac{F_3}{F_2} = 0{,}02$$

ermittelt. Der gemessene Wert von $\varepsilon = 1{,}19$ muß also um $+\,0{,}02$ korrigiert werden, um die wahre Extinktion $\varepsilon = 1{,}21$ bei 5720 Å zu erhalten.

[15]) Aus Fig. 4 nach der Beziehung $\varepsilon = -\log \frac{J}{J_0}$ berechnet.

[16]) In willkürlichen Einheiten.

[17]) Bei einer genauen Betrachtung müßte hier mit Schwingungszahlen V statt mit Wellenlängen λ gerechnet werden und für $\Sigma J d\lambda$ $\Sigma \nu \cdot J d\nu$ untersucht werden. Doch in den vorliegenden kleinen Frequenzbereichen, wo $\frac{\Delta \nu}{\nu} \sim -\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ ist, kann der hierdurch verursachte Fehler vernachlässigt werden.

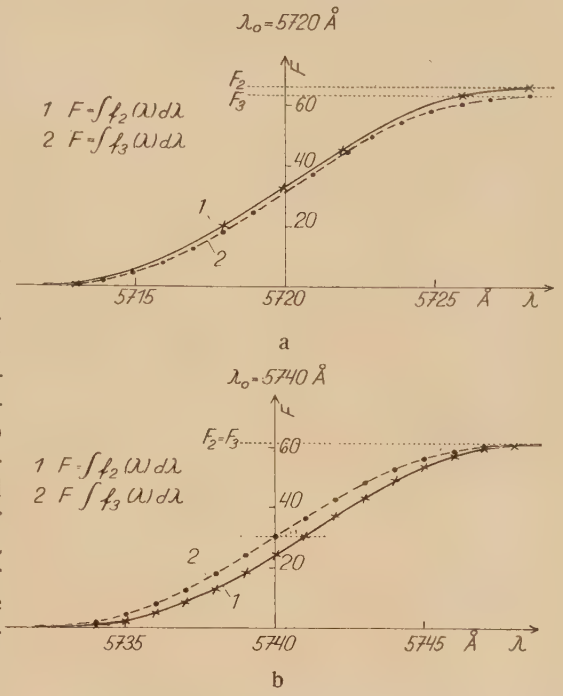


Fig. 6. Zum Einfluß der Spaltbreite auf die Absorptionsmessung.

Die entsprechenden Überlegungen für $\lambda_0 = 5740$ Å, also für ein Stück steilen Anstiegs der Absorptionskurve, führen zu Abb. 5b und 6b, da hier jedoch die Flächen unter den Kurven 2 und 3 etwa gleichgroß sind, ist $\varepsilon = \varepsilon^*$, es ist also keine Korrektur an dem gemessenen Extinktionswert anzubringen. Es zeigt sich jedoch, daß der Schwerpunkt des von der Lösung durchgelassenen Spektralbezirks gegenüber dem eingestrahlten Intervall verschoben ist (von 5740 nach 5741 Å). Die durch diese Verschiebung bedingte Farbungleichheit der Gesichtsfelder kann die Messung nur dann stark stören, wenn sie, wie bei Filtern mit breitem spektralen Durchlaßbereich, größere Beträge annimmt. Die durch die sehr kleine Breite der Monochromatorspalte bedingten Fehler sind, wie gezeigt, nicht beträchtlich und wurden deshalb im folgenden vernachlässigt.

Trotz größter Vorsicht ist es nicht gelungen, falsches Licht aus dem Monochromator völlig auszuschalten. Bei der Messung des außergewöhnlich schmalen Absorptionsbandes konzentrierter wässeriger Lösungen von ψ-Isozyanin verursachte dies besonders große Fehler, da von den Lösungen (abgesehen von der schmalen Absorption dieser Bande) das gesamte sichtbare Spektrum fast ungeschwächt durchgelassen wird. Um einen Überblick über den Fehler zu erhalten, der durch das falsche Licht verursacht werden

kann, nehmen wir als ganz rohe Näherung gleiche Intensität der Lichtquelle und gleiche spektrale Empfindlichkeit des Auges zwischen 5000 und 6500 Å an. Der Spektralbezirk, mit dem wir auf die Lösung einstrahlen, sei 15 Å breit, die Extinktion betrage $\varepsilon = \log \frac{J}{J_0} = 2{,}0$. Es treffen dann etwa 0,01 Proz. der durch den Eintrittsspalt des Monochromators gehenden Energie unser Auge am Photometer. Es braucht dann nur 0,01 Proz. der aus dem Monochromator kommenden Energie als falsches Licht in das „Leifo" zu gelangen, um die gemessene Intensität zu verdoppeln bzw. den Extinktionskoeffizienten ε um — 0,3 zu fälschen. Bei breiten Absorptionsbanden und vor allem außerhalb der Maxima wird auch das falsche Licht entsprechend geschwächt, so daß der Fehler wesentlich kleiner wird. Diese Tatsache wird auch durch Versuche bestätigt. Die Größe des Einflusses von falschem Licht auf die Meßergebnisse zeigt Fig. 7; oberhalb von

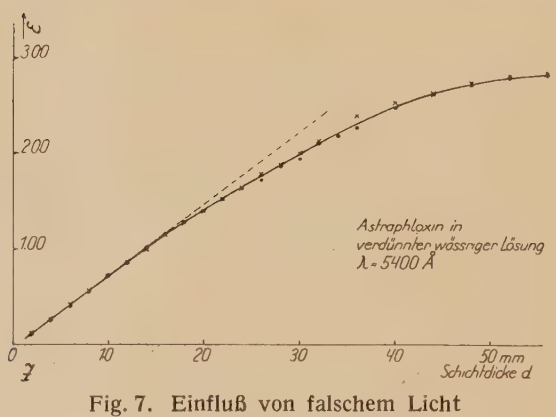


Fig. 7. Einfluß von falschem Licht auf die Absorptionsmessung.

Extinktionen von 1,2 wächst ε nicht mehr entsprechend dem Lambert'schen Gesetz proportional der Schichtdicke, höhere Werte für ε als 1,2 sind deshalb bei der Messung zu vermeiden[18]).

Da die Farbstoffe zum Teil starke Fluoreszenz zeigen, war zu untersuchen, ob hierdurch nicht Fehler in der Absorptionsmessung verursacht wurden. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie folgende zwei Versuche zeigen. Das „Leifo" wurde mit intensivem weißem Licht bestrahlt; am Eintrittsstutzen befand sich ein Blaufilter, am Okular ein Gelbfilter, die zusammen völlige Dunkelheit ergaben. Nach Einbringen der Küvette mit fluoreszierendem Farbstoff zwischen beide Filter war kein Aufhellen des Gesichtsfeldes zu beobachten. Dies müßte jedoch auftreten, wenn die Fluoreszenz eine merkliche Lichtintensität in das Okular senden und dadurch die Absorptionsmessung fälschen würde. Denn die Fluoreszenz wird auch durch blaues Licht stark erregt, und das benutzte Gelbfilter ist für das Fluoreszenzlicht fast vollständig durchlässig. Zweitens wurde unter normalen Versuchsbedingungen bei monochromatischem Licht und starker Absorption die Entfernung der Küvette vom Okular verändert. Wenn die Fluoreszenz einen merklichen Beitrag zur Lichtintensität im Okular liefern würde, so müßte sich hierbei die Helligkeit des Gesichtsfeldes ändern, da das Fluorezenzlicht sich kugelförmig ausbreitet, die Intensität also mit $\frac{1}{r^2}$ abnimmt. Ein derartiger Effekt war aber ebenfalls nicht zu beobachten.

Als Küvetten wurden bei den Messungen bis herab zu Schichtdicken von $d = 1$ mm Zeiss-Ringküvetten nach G. Scheibe benutzt, bei denen ein Glasrohr genau bekannter Länge durch zwei Quarzplatten verschlossen wird. Durch Quarzeinlegeplatten für diese Küvetten konnten auch noch Schichtdicken von $d = 0{,}2$ und 0,4 mm hergestellt werden. Die Genauigkeit der Bestimmung dieser Schichtdicken beträgt 0,005 mm. Für kleinere d bis $= 0{,}6\,\mu$ wurden Zeiss-Mikroküvetten aus Quarz benutzt. Diese wurden folgendermaßen gefüllt. Nach Einbringen eines Tropfens Farbstofflösung wurden Deckplatte und Küvette unter gleichzeitigem Zusammendrücken solange aufeinander hin- und hergeschoben, bis die Luftschicht zwischen beiden verschwunden war und im Küvettenrand keine Interferenzringe mehr zu sehen waren. Der Zwischenraum zwischen Küvette und Deckplatte war dann kleiner als $\frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda}{2} \sim 0{,}1\,\mu$, sind Staubteilchen oder Unebenheiten im Küvettenrand, so zeichnen sie sich durch Interferenzringe ab. Aus den Absorptionsmessungen ergab sich jedoch, daß der Fehler in der Reproduzierbarkeit der Schichtdicken wesentlich größer als $0{,}1\,\mu$ ist (gelegentlich bis zu einigen μ). Dies ist möglicherweise auf eine Deformation der Küvetten zurückzuführen infolge der hohen Viskosität der Lösung und der bei geringen Schichtdicken starken Kapillarkräfte. Eine interferometrische Messung der Schichtdicke bei gefüllten Küvetten war nicht möglich, da Quarz und Lösung ungefähr gleichgroße Brechungsindizes haben und infolgedessen nur eine sehr geringe Reflexion an der

[18]) Durch Farbfilter läßt sich das falsche Licht vermindern. Leider ist die Auswahl geeigneter Filter gering.

Grenzfläche auftritt. Es konnte daher nicht vermieden werden, daß durch die Ungenauigkeit in der Kenntnis der kleinen Schichtdicken ein beträchtlicher Fehler in der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten verursacht werden kann.

Bei längerem Stehenlassen der gefüllten Mikroküvetten bei Zimmertemperatur (z. B. über Nacht ca. 12 Stunden) ergab sich meist eine Erhöhung der Extinktion um etwa 10 Proz., die vermutlich auf Verdampfung von Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Da beim Füllen der Mikroküvetten mit gelatiniertem Farbstoff meist eine Ausrichtung der hochpolymeren Fadenmoleküle erfolgte, mußte, um dies rückgängig zu machen, die Küvette vor Beginn der Messung „aufgeschmolzen", d. h. so stark erwärmt werden, bis die Polymerisation des Farbstoffs und damit das schmale Absorptionsband verschwunden war, und danach auf die Versuchstemperatur abgekühlt werden. Man erhält sonst je nach der Lage der Küvette verschiedene Absorptionswerte, da durch die häufigen Reflexionen das Licht im Photometer vorpolarisiert ist. Ausgerichtete Farbstoffmoleküle absorbieren aber je nach der Schwingungsrichtung des Lichtes verschieden[19]).

Die Küvette befand sich während der Messung in einem wasserumspülten Heizmantel mit Glasfenstern, in dem mit Hilfe eines Höppler-Ultrathermostaten die Temperatur auf $\pm 0{,}05^0$C konstant gehalten werden konnte. Diese Temperaturschwankung verursacht unter ungünstigsten Verhältnissen (ψ = Isozyanin $c = 6{,}8 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit., $d = 100\,\mu$, $\varepsilon = 1{,}5$) einen Fehler in der Extinktion ε von 0,015 $\sim \pm$ 1 Proz., bei den meisten sonstigen Untersuchungen jedoch nur etwa $^1/_5$ hiervon, also $\pm$ 0,2 Proz. Bei Änderung der Versuchstemperatur zeigte ein im Heizmantel angebrachtes Cu—Fe-Thermoelement auf einem spannungsempfindlichen Galvanometer nach B. Lange (0,1° C $\sim$ 3 Skt.) an, ob die Versuchsanordnung die Temperatur des Thermostatenwassers angenommen hatte, was etwa nach 5 Minuten eingetreten war.

Der Heizmantel wurde auf einem Hartholzschlitten in das „Leifo" eingebracht. Hierdurch wurde ein Aufheizen des ganzen Instrumentes vermieden und eine wesentlich raschere Einstellung des Temperaturgleichgewichtes erzielt. Etwa $^2/_3$ der Zeit konnten auf diese Art eingespart werden gegenüber den Verhältnissen bei Verwendung eines Messingschlittens. (Außerdem bedeutet die starke Erwärmung des ganzen Photometers eine Gefährdung der Prismen- und Linsenkittungen.) Es konnten so Absorptionskurven zwischen 10 und 80° C gemessen werden.

Zur Herstellung der Lösungen wurden Farbstoffe benutzt, die von Rager[20]), Mareis[21]), Stoll[22]) und von der J. G. Farbenindustrie (Werk Wolfen)[23]) hergestellt waren. Die Farbstoffkristalle wurden zunächst fein zerrieben. Beim Lösen des so erhaltenen Kristallpulvers trat anfangs starkes Quellen auf[24]). Als Lösungsmittel diente doppelt destilliertes Wasser und reiner absoluter Äthylalkohol (in Fig. 22, 23 unvergällter 96 proz. C_2H_5OH), ferner flüssiges Ammoniak (technisch, aus Stahlflasche) und flüssiger Schwefelwasserstoff (aus FeS und HCl in Kipp'schem Apparat entwickelt), die in flüssiger Luft kondensiert wurden. Außerdem wurde auch schweres Wasser[25]) und wasserfreie Blausäure als Lösungsmittel verwendet. Die Konzentrationen sind in 10^{-3} Mol/Liter (millimolar) oder in 10^{-6} Mol/Liter (mikromolar) angegeben. Die Einwägegenauigkeit betrug bei der Herstellung der Lösung mindestens $\pm$ 2 Proz.

Der eingewogene Farbstoff enthält noch H_2O in nicht genau definierter Menge, das auch im Hochvakuum nicht völlig abgegeben wird. Zur Bestimmung des wahren Gehalts an Farbstoff wäre jedesmal eine Analyse (N, C-Bestimmung) notwendig. Da bisher die Absolutextinktionen nicht interessierten, wurde darauf verzichtet. Die Extinktionen sind daher bis zu 3 Proz. zu niedrig.

Tabelle I zeigt die Löslichkeit der untersuchten Farbstoffe; sie ist in Alkohol stets größer als in Wasser. Häufig löste sich Farbstoff, der bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht in Lösung gegangen war, beim Erhitzen auf 70 bis 80° C leicht in wenigen Minuten, ohne beim Erkalten wieder auszufallen. Es konnte deshalb kurzes Erwärmen manchmal nicht um-

[19]) G. Scheibe und L. Kandler, Naturwiss. 26, 412 (1938).

[20]) Pinazyanolchlorid, E. Rager, Diss. T. H. (München 1936).

[21]) ψ-IsozyaninN, N'diäthylchlorid, Benzselenazolfarbstoff, A. Mareis, Diss. T. H. (München 1937). Ferner Monotolu- und Ditolu-ψ-Isozyanindiäthylchlorid, A. Mareis, Unveröffentl. Arbeiten.

[22]) Mononaphto- und Dinaphto-ψ-Isozyaninchlorid, O. Stoll, Unveröffentlichte Arbeiten.

[23]) Astraphloxin.

[24]) Aus dieser Beobachtung lassen sich jedoch noch keine Schlüsse über die von den Farbstoffmolekülen ausgehenden Kräfte ziehen, da die Quellungsvorgänge auf die verschiedensten Ursachen zurückgeführt werden können und bisher theoretisch noch nicht völlig geklärt sind (vgl. A. v. Buzágh, Kolloidik [Dresden und Leipzig 1936], 263).

[25]) Hergestellt von der „Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofatieselskab", enthält 99,6 Proz. D_2O.

Tabelle I. Löslichkeit von Polymethinfarbstoffen in H_2O und C_2H_5OH.

Farbstoff	Lösungsmittel	Löslichkeitsgrenzen: noch herstellbare Konz. Mol/Liter	Löslichkeitsgrenzen: nicht mehr herstellbare Konz. Mol/Liter	Bemerkungen
ψ-Isozyanin-Diäthylchlorid	H_2O	$30 \cdot 10^{-3}$	$90 \cdot 10^{-3}$	
	C_2H_5OH	$12 \cdot 10^{-3}$		leicht löslich
Mononaphto-ψ-Isozyanin N, N′ Diäthylchlorid	H_2O	$5 \cdot 10^{-3}$	$(\sim 8 \cdot 10^{3})$	
	C_2H_5OH	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	
Dinaphto-ψ-Isozyanin N, N′ Diäthylchlorid	H_2O	$\sim 0{,}05 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0{,}13 \cdot 10^{-3}$	
	C_2H_5OH	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	
6-Methyl-ψ-Isozyanin-*) N, N′ Diäthylchlorid	H_2O			
6,6′ Dimethyl-ψ-Isozyanin N, N′ Diäthylchlorid*)	H_2O	$13 \cdot 10^{-3}$	$(\sim 30 \cdot 10^{-3})$	
	C_2H_5OH	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$		leicht löslich
Monobenz-Selenazol-ψ-Isozyanin	H_2O	$3 \cdot 10^{-3}$	$(\sim 6 \cdot 10^{-3})$	
Pinazyanolchlorid	H_2O	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	aus 1,8 millimolarer Lösung fällt nach mehrwöchigem Stehen der Farbstoff flockig aus
Pinazyanolchlorid	C_2H_5OH	$12 \cdot 10^{-3}$		leicht löslich
Astraphloxin	H_2O	$40 \cdot 10^{-3}$		leicht löslich

Die in Klammern angegebenen Werte sind Schätzungen

*) Diese beiden Farbstoffe sind im Text als Mono- bzw. Ditolu-ψ-Isozyanin bezeichnet.

gangen werden, obwohl bemerkt worden war, daß sich einige Farbstoffe hierbei zersetzen. Es war z. B. bei einer 0,14 millimolaren wässerigen Mononaphto-ψ-Isozyaninlösung, die 2 Stunden lang auf ca. 85° C erhitzt worden war, die Extinktion hierdurch auf die Hälfte gesunken.

Ferner wurde beobachtet, daß sich wässerige Lösungen einiger Farbstoffe infolge von Zersetzung beim Stehen am Licht entfärben. Beim Pinazyanol wird z. B. eine $4 \cdot 10^{-6}$ molare Lösung völlig farblos, nachdem sie 20 Minuten lang von einer 40 Watt-Lampe in 20 cm Entfernung beleuchtet worden war. Auch stärkere Lösungen zersetzen sich bei mehrtägigem Stehen im Sonnenlicht zu einer schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die mit dem Handspektroskop betrachtet eine allgemeine schwache Absorption über das ganze sichtbare Spektrum ohne spezifische Banden zeigte. Sogar schon während der Absorptionsmessung ist ein Zersetzen der Lösung zu beobachten (vgl. Fig. 9, 10 und S. 47). Im Dunkeln sind die Lösungen auch bei längerem Stehen stabil. Es hat jedoch den Anschein, daß der Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle bei der Zersetzung spielt, denn in offenen Küvetten entfärbte sich die Farbstofflösung rascher als in geschlossenen. Bei Mononaphto-ψ-Isozyaninchlorid tritt ebenfalls schon durch das schwache monochromatische Licht in der Apparatur Zersetzung ein, und zwar bei einer Konzentration von $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ während einer Messung von ca. 40 Minuten Dauer um rund 20 Proz. Eine 0,14 millimolare Lösung wurde bei zweitägigem Stehen am Fenster im Sonnenlicht vollständig entfärbt, bei einer 2,5 millimolaren Lösung ist unter den gleichen Umständen keine Veränderung mit dem bloßen Auge wahrzunehmen. Bei Dinaphto-ψ-Isozyaninchlorid zersetzt sich eine 0,356 millimolare Lösung unter den oben genannten Bedingungen fast vollständig. Einige Beobachtungen deuten darauf hin, daß auch Ditolu-ψ-Isozyaninchlorid sich bei längerem Stehen am Licht zersetzt. Die übrigen Farbstoffe, die untersucht wurden, zeigten auch in starker Verdünnung keine Veränderung durch Licht oder Alterung. Soweit während der Messung eine Zersetzung des Farbstoffs zu beobachten war, wurden die Absorptionskurven entsprechend korrigiert. Im Gegensatz zu diesen hier betrachteten wässerigen Lösungen tritt in Alkohol auch bei mehrtägigem Stehen stark verdünnter Lösungen im Sonnenlicht keine Zersetzung auf.

Die wässerigen Farbstofflösungen sind auch sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Schon geringe Zusätze von Salzen bewirken Ausfallen des Farbstoffs und Schlierenbildung, was besonders deutlich bei hohen Konzentrationen (also etwa 10 millimolar) und mittleren Schichtdicken

HAAKE
GEBRÜDER MEDINGEN

Höppler-

KONSISTOMETER

Absolutmessung
flüssiger und fester Stoffe

greß-Schau
KSTOFFE
CHEMIE"
Juli bis 4. August 1940
uns in Halle I, Stand 60/61

Plastizität
Viskosität
Quasiviskosität
Elastizität
Fließpunkt
Fließkurvenform
Elastische Hysterese-,
Rückfederungs- und
Nachwirkungserscheinungen
Thixotropie
Relaxation
Härte (Kegelfließpunkt)
Dilatanz
Rheopexie
Verfestigungserscheinungen
usw.

Das HÖPPLER-KONSISTOMETER ist ein Absolutkonsistometer, d. h. es wird der jeweilige, durch thermische, mechanische und zeitliche Einflüsse bedingte Beharrungszustand (consistere = in einem Zustand verharren) dickflüssiger und (im trivialen Sinne) halbfester und fester Stoffe als Materialkonstante gemessen, und zwar ohne Zuhilfenahme empirisch ermittelter Konstanten aus den geometrischen Abmessungen des Instrumentes selbst.

Innerhalb eines **Temperaturbereiches von -80° bis $+100^{\circ}$** können folgende Materialkonstanten bei **Schubspannungen von 0,125 bis 50 kg/cm²** ermittelt werden:

Viskosität (Meßbereich 10^5 bis 10^{14} cP)
Quasiviskosität
Plastizität
Elastizität
Elast. Hysterese- und Nachwirkungserscheinungen
Fließpunkt
Fließkurvenform v/τ
Thixotropie
Verfestigungserscheinungen
Rheopexie
Dilatanz
Kegelfließpunkt (Härte)
Relaxation usw.

Gemessen wurden in unserem Forschungslaboratorium bisher folgende Stoffe (bei Zimmertemperatur und darunter):

Fette
Butter
Margarine
Talg
Plastilina
Glaserkitt
Mennige
Druckfarben
Salben
Pflastermassen
Honig
Kunsthonig
Marmeladen
Quark
Zahnpasta
Rasiercreme
Schmierseife
Schokolade
Klebstoffe
Wachs
Kabelmasse
Kerzenmasse
Wollfett
Keramische Massen
Vogelleim
Brotteig
Ton
Lehm
Balsame
Elemiharz
Pudding
Teer
Hautcreme
Bitumina
Latex
Gallerten
Preßhefe
Stärkesirup
Zuckermassen
Fondant
Staufferfett
Mayonaise
Kleister
Zelluloid
Vergußmasse
Linoleum
Kot (menschlicher und tierischer)
Marzipan
Speiseeis
Teewurst
Kalbsleberwurst
Pasteten
Fleischextrakt
Weichkäse
Nougat
Spachtelmasse
Tubenfarben
Fruchtgelee
Sardellenpaste
Schuhcreme
Bohnerwachs
Paraffin
Vaseline
Raupenleim
Pomaden
Lippenstifte
Walzenmasse
Gummi
Guttapercha
Balata
Pflanzenknollen und -Früchte
Kunstharze
Polystyrol

Naturharze
Phosphor
Kalium
Natrium
Gletschereis
Zeresin
Seife

Blei
Aluminium
Alle Metalle u. Legierungen bis zum V_2A-Stahl
Amalgame
Zahnkitte, Gips,

Zement usw. während des Abbindens
Leder
Hartgummi
Vulkanfiber
Kork
Dichtungsmaterial usw.

Bestimmung der Viskosität und Quasiviskosität

In einem Hohlzylinder (H) bewegt sich die durch den Führungsstab (C) koaxial geführte Kugel innerhalb des zu messenden Materials (M), wobei dieses den konzentrischen Ringspalt zwischen Kugel und Hohlzylinder laminar durchströmt. Mittels des in einem Kugellager spielenden Hebelarmes (G) wird durch angehängte Gewichte die Kugel belastet und auf das fließende Material eine Schub-

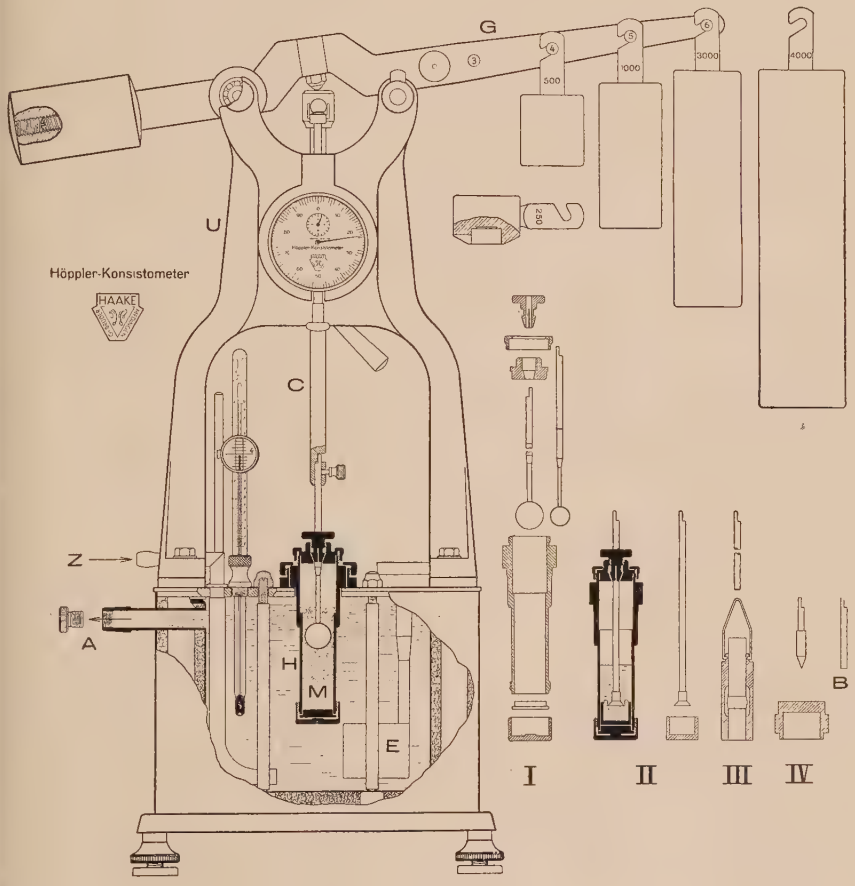


Abb. 1

spannung von 0,125 bis 25 kg/cm² ausgeübt. An einem mit dem Führungsstab magnetisch gekoppelten Meßwerk (U) kann die Bewegung der Kugel und damit die Fließgeschwindigkeit des Materials innerhalb eines Meßbereiches von 20 mm mit einer Ablesegenauigkeit von 0,002 mm verfolgt werden.

Nach der von F. Höppler angegebenen Formel:

$$\eta = \frac{(G - A) \cdot g \cdot (R - r)^3}{9 \cdot v}$$

η = Viskosität (η) bzw. Quasiviskosität (η_Q) in Poise
G = Belastung der Kugel in Gramm
A = Auftrieb der Kugel
g = Schwerebeschleunigung
R = Hohlzylinderhalbmesser in cm
r = Kugelhalbmesser in cm
v = Fließgeschwindigkeit in cm/sec.

wird die absolute Viskosität berechnet und für reinfließende Stoffe, die dem Newtonschen Ansatz gehorchen als Viskosität (η) angegeben, z.B. Bitumen $\eta_{30^0} = 6{,}32 \times 10^7$ cP. Für Stoffe, die strukturviskoses oder plastisches Fließen aufweisen, erfolgt die Kennzeichnung als Quasiviskosität (η_Q) unter Angabe der ermittelten Fließgeschwindigkeit z. B. Bitumen $\eta_{Q\ 5^0/0{,}0032} = 3{,}45 \times 10^{12}$ cP. Da fast alle Glieder der obigen Gleichung sich in einer Apparatkonstante zusammenfassen lassen, gestattet die auf die Herstellung der Teile verwendete hohe Präzision (± 0,002 mm), die Dimensionierung so vorzunehmen, daß eine **einfache Division des angewendeten Gewichtes durch die ermittelte Fließgeschwindigkeit sofort die Viskosität in Centipoise ergibt.** Meßbereich 10^5 bis 10^{10} cP, erforderliche Menge 15 ccm. Weiterhin können **thixotrope Erscheinungen** als **Grundviskosität** und **Gelviskosität** reproduzierbar gemessen werden.

Ermittlung der Fließkurvenform und des Fließpunktes

Trägt man die bei verschiedenen Belastungen ermittelten Fließgeschwindigkeiten als Funktion der Schubspannung in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die **Fließkurve** des untersuchten Stoffes (Abb. 2). Bei der Untersuchung fester Körper (worunter alle Stoffe zu verstehen sind, die unter dem Einfluß der Schwerkraft ihre Form beibehalten) wird man feststellen, daß erst eine bestimmte Schubspannung angelegt werden muß, ehe der Stoff zu fließen anfängt. Dieser Punkt, bei dem die Fließkurve die τ-Achse schneidet, wird nach Höppler **Fließpunkt** genannt. Für viele Stoffe ist ein weiteres Charakteristikum das Übergehen der Fließkurve in ihre Asymptote. Da von dieser Schubspannung ab η wieder seine Bedeutung als Proportionalitätskonstante erhält, wird dieser Punkt η-**Fließpunkt** genannt. Die Form der Fließkurve und die Lage des Fließpunktes ist in hohem Grade von der Meßtemperatur abhängig und entspricht etwa der in Abb. 3 angegebenen Darstellung (Bitumen). Bei + 30° fließt das Material rein, d. h. das Verhältnis von Schubspannung zu Fließgeschwindigkeit ist eine von der Kraft unabhängige Konstante, die Fließkurve geht als Gerade durch den 0-Punkt, bei + 20° geht die Kurve ebenfalls noch durch den Nullpunkt, jedoch schon etwas gekrümmt, es liegt also **Strukturfließen** vor. Bei + 10° ist das Material bereits in einen festen Körper übergegangen, da es einen Fließpunkt besitzt. Je niedriger die Meßtemperatur wird, um so weiter rückt nun der Fließpunkt auf der τ-Achse vor, bis der Messung durch den oberen Meßbereich des Instrumentes eine Grenze gesetzt ist. Die ermittelten Fließpunkte bilden, als **Fließpunktkurve** dargestellt, ebenfalls ein Charakteristikum des untersuchten Stoffes.

Die beschriebene Meßmethode mit Kugelstab eignet sich für alle Stoffe, die in flüssigem oder schmelzflüssigem Zustand in ein beiderseits verschließbares Rohr von 60 mm Länge und ca. 20 mm ∅ eingefüllt werden können wie Standöl, Fette,

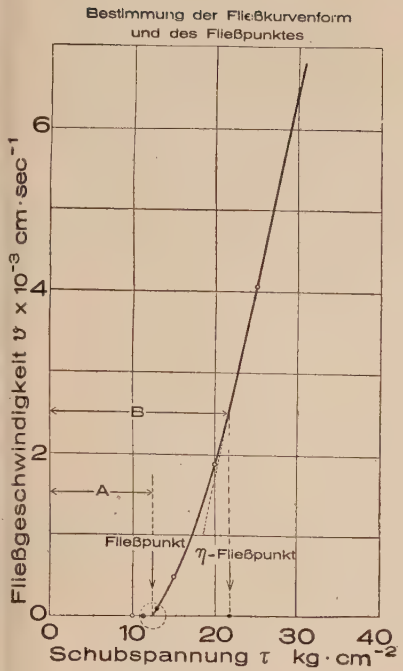


Abb. 2

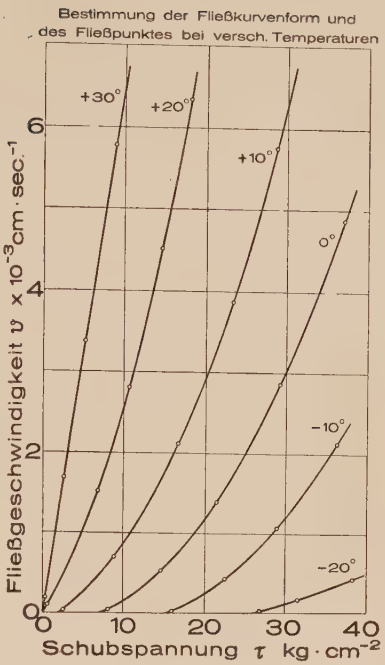


Abb. 3

Honig, Teer, Pech, Bitumina, Sirup, Harze, Wachse, Leime usw. Für Materialien, die sich nach vorstehender Methode infolge ihrer Formbeschaffenheit schwer oder nicht untersuchen lassen, z. B. Seife, Käse, Glaserkitt, Butter, härtende Kunstharze (s. Abb. 7), Teige, Schokolade, Quark, Marzipan, Teewurst, Blei und Weichmetallegierungen, Eis, Gallerten usw. werden **kleinere Meßbehälter von nur 2 ccm Inhalt** verwendet (II in Abb. 1). Die Belastung erfolgt durch einen **Stempel,** der aus einem Kegelstumpf mit sehr spitzem Basiswinkel besteht. Auch hierbei durchströmt das Material einen konzentrischen Ringspalt.

Die **Dimensionierung** ist ebenfalls **konstantenfrei** abgeglichen, der Quasiviskositäts-Meßbereich umfaßt 10^8 bis 10^{14} Centipoise innerhalb eines Schubspannungsbereiches von 0,25 bis 50 kg/cm². Mit derselben Einrichtung können zugleich elastische Materialeigenschaften wie **elastische Nachwirkungs- und Hystereseerscheinungen, Thermorückfederung, Relaxation** usw. meßbar verfolgt werden.

Bestimmung des Elastizitätskoeffizienten

Hierzu dient die **Einrichtung III** (Abb. 1). Der zu untersuchende Stoff wird zwischen zwei Stahlstempeln von genau 1 cm² Fläche Belastungen von 0,25 bis 50 kg ausgesetzt. Es läßt sich auf diese Weise der **Elastizitätskoeffizient** der verschiedensten Stoffe wie Gummi, Harze, Leder, Kork, Holz, Linoleum, Kunststoffe, Pappe, Filz usw. im Temperaturbereich von —80 bis +100° schnell bestimmen.

Abb. 6

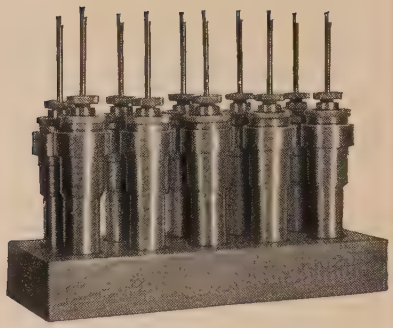


Abb. 4

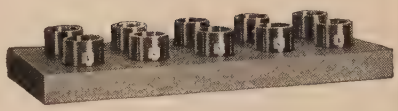


Abb. 5

Bestimmung des Kegelfließpunktes (Härte)

In der Werkstoffkunde versteht man unter Härte den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines anderen (härteren) entgegensetzt. Diese Definition der Härte ist nicht sehr befriedigend. Umfangreiche Versuche haben ergeben, daß zur Kennzeichnung dieser Materialeigenschaft mit Vorteil der **Fließpunkt** des Stoffes herangezogen werden kann. Dieser wird mit der **Einrichtung IV** (Abb. 1) bestimmt. Ein besonders dimensionierter Hartmetallkegel dringt unter einer zwischen 0,25 und 50 kg beliebig abstufbaren Belastung so lange und so weit in das zu prüfende Material ein, bis für die anliegenden Flächenteile der Fließpunkt erreicht ist.
Der Fließpunkt in kg/cm² wird erhalten nach der Formel

$$Fp = \frac{4 \cdot G}{s^2 \cdot \pi}$$ (G = Belastung in kg, s = Eindringtiefe in cm).

Da die drückende Kegelfläche durch anliegende bereits plastisch verformte Stoffteilchen scheinbar etwas vergrößert wird, findet man nach dieser Methode den Fließpunkt etwas höher als bei Verwendung anderer aber umständlicherer Meßmethoden. Es sind Versuche im Gange, diese Differenz zu eliminieren. Bis auf weiteres empfiehlt es sich daher, diese nach der vorliegenden Methode ermittelte Materialkonstante als **Kegelfließpunkt** zu bezeichnen. Einige Beispiele:

Kegelfließpunkt in kg/cm² bei 20°

Plastilina	4,2	Linoleum	306	Kupfer	8280
Bienenwachs	27	Blei	468	Bakelit	9395
Zelluloid	104	Zinn	856	Eisen	19500
Vergußmasse	211	Aluminium	3910	V_2 A-Stahl	43800

Abb. 7

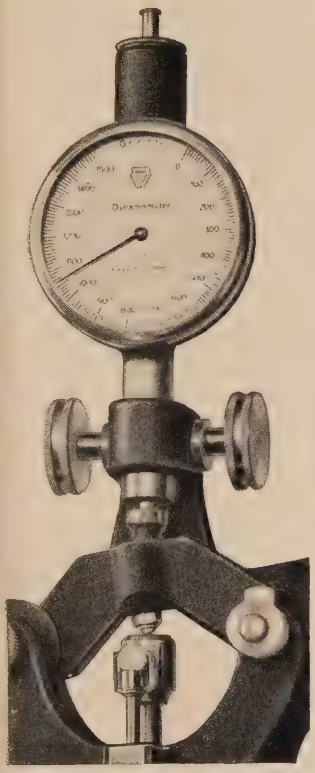


Abb. 8

Auch auf Stoffe mit Makrogefüge ist diese Methode anwendbar. Es werden gut reproduzierbare Meßergebnisse erzielt, die besonders in Verbindung mit der Bestimmung des Elastizitätskoeffizienten durch Einrichtung III (Abb. 1) wertvolle Aufschlüsse über die Struktur eines derartigen Materials geben können. Man wird die Ergebnisse ebenfalls in kg/cm² angeben und als **„Quasifließpunkt"** bezeichnen.

Beispiele:

Apfel	6,2	Kork	270	Pappelholz	386
Möhre	22	Pappe	444	Buchenholz	1012
Filz	132	Leder	989	Ebenholz	2860

Mikrometereinrichtung

Der Einrichtung IV ist ein Meßbolzen beigegeben (IV B). Das Instrument kann damit auch zu Dickenmessungen innerhalb eines **Meßbereiches von 20 mm bei 0,002 mm Meßgenauigkeit** Verwendung finden.

Ein großer Vorzug des Höppler-Konsistometers ist, daß **zu gleicher Zeit drei Proben temperiert** werden können und daß der Untersucher bezüglich der **Vorbereitungen** zur Messung **nicht an das Instrument** selbst **gebunden** ist. Beliebig viele **Meßbehälter** (Abb. 4 und 5) werden an verschiedenen Orten des Betriebes gefüllt und im Laboratorium lediglich zur Messung in das Höppler-Konsistometer eingesetzt.
Zur Vortemperierung bei **Massenuntersuchungen** dient das Temperiergefäß (Abb. 6), welches in die Rückflußleitung des **Höppler-Konsistometers** zum **Ultra-Thermostaten nach Höppler** eingeschaltet wird.
Das gleiche Temperiergefäß dient in Verbindung mit dem Ultra-Thermostaten zur **thermischen Vorbehandlung** der zu untersuchenden Stoffe im meßfertig vorbereiteten Meßbehälter, z. B. zur Polymerisation von Kunstharzen, Beobachtung der Vulkanisationsgeschwindigkeit bei Kautschukprodukten, Verfolgung von Hydrolyseprozessen bei polymeren Kohlehydraten, Retrogradationserscheinungen usw.
Um Thermoplaste, wie Phenoplaste im Resitolzustand, Polystyrol, Polyvinylester, die sich auf normale Weise nicht in die Meßbehälter einfüllen lassen, untersuchen zu können, werden diese im gepulverten oder geraspelten Zustand in die kleinen Meß-

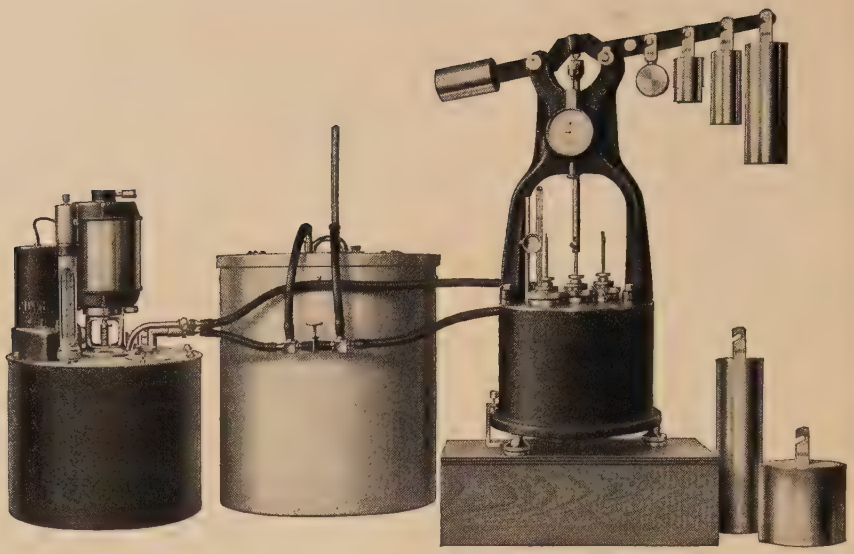


Abb. 9

behälter (II) mittels der Sinterpresse (Abb. 7) eingeformt. Dies kann bei beliebigen Temperaturen vor sich gehen, die Sinterpresse paßt sowohl in das Höppler-Konsistometer als auch in das Temperiergefäß.
Die Belastung des Führungsstabes (C in Abb. 1) läßt sich mit dem beigegebenen Gewichtssatz jeweils um 1 kg steigern oder verringern. Für Untersuchungen von Stoffen, die einen scharfen Umschlagpunkt in der Fließkurve aufweisen, z. B. das Übergehen vom Mikrofließen in Blockfließen bei manchen Fetten, ist eine kontinuierliche Steigerung der Schubspannung erwünscht. Hierzu dient das Dynamometer (Abb. 8), welches auf das Konsistometerstativ aufgesteckt werden kann. **Meßbereich** 0,25 bis 50 kg ± 5 g.

Temperierung

Alle Messungen werden innerhalb eines Temperaturbades durchgeführt, das entweder von Hand (± 0,1°), mittels Luftrührer (Z) und Heizkörper (E) oder vollautomatisch (± 0,01°) durch einen Ultra-Thermostat nach Höppler (siehe Druckschrift Nr. 528) konstant gehalten wird. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß **das Höppler-Konsistometer restlos nur bei Temperierung mit dem Ultra-Thermostat ausgenutzt werden kann.** Schon dickflüssige Öle wie Dampfzylinderöl ändern ihre Viskosität für 1° Temperaturdifferenz um etwa 15%, Bitumina um etwa 40%, andere Stoffe, z. B. Eis, bis zu 120% und Stoffe, die Kristallitgefüge besitzen, in der Nähe des Schmelzpunktes bis zu 300%.
Sollen Messungen unterhalb Zimmertemperatur ausgeführt werden, so ist die Mitverwendung des Kälteanzeigers zum Ultra-Thermostat nach Höppler (siehe Druckschrift Nr. 371) erforderlich. Eine solche Anlage, die im Temperaturbereich von —60° bis 0° arbeitet, zeigt Abb. 9.

Druck: Wilhelm Limpert, Dresden A 1

(50 μ) zu beobachten ist. Schon das Alkali, das besonders aus altem Glas herausgelöst wird, genügt, um den Farbstoff auszusalzen. So wurden bei Verwendung sehr alter Standgläschen zur Aufbewahrung der Lösungen völlig unreproduzierbare Meßergebnisse erhalten.

Es ist ferner noch zu erwähnen, daß bei den Messungen sich der eigentlichen Absorptionskurve der gelösten Moleküle noch eine Absorption überlagert für eine Molekülschicht, die an der Küvettenoberfläche polymer adsorbiert ist. Diese Extinktion der Adsorption ist unabhängig von der Schichtdicke, in gewissen Grenzen[26]) auch von der Konzentration, jedoch abhängig von der Zahl und dem Material der adsorbierenden Flächen und in geringem Maße auch von der Temperatur. Sie schwankt für ψ-Isozyaninchlorid bei zwei Quarzflächen und $\lambda = 5720$ Å und $T = 20^0$ C zwischen 0,12 und 0,20.

Mit der hier beschriebenen Apparatur wurden Messungen des Extinktionskoeffizienten K an Chinolinfarbstoffen ausgeführt. Ihr absoluter Fehler beträgt etwa 5 Proz., der relative Fehler innerhalb einer Kurve jedoch nur etwa 2 bis 3 Proz. Je nach den Versuchsbedingungen kann die Genauigkeit bisweilen größer, bisweilen aber auch geringer sein. Dies ist dann bei den Messungen besonders erwähnt. Die Angabe der Schichtdicke und der Beziehung zwischen K und ε auf den Kurvenbildern sollen zur Abschätzung des Fehlers dienen.

II. Absorptionsmessungen an Chinolinfarbstoffen.

Die im folgenden gezeigten Absorptionskurven einiger Chinolinfarbstoffe der Polymethinreihe haben gemeinsam, daß für sie das Beer'sche Gesetz in der Form:

$$\varepsilon = K \cdot c \cdot d,$$

ε = Extinktion; K = Extinktionskoeffizient; c = Konzentration; d = Schichtdicke; T = Temperatur in wässeriger Lösung nicht gilt, K ist stark von c und T abhängig. Ferner geht aus ihnen hervor, daß Konzentrationserniedrigung und Temperaturerhöhung den gleichen Einfluß auf die Änderung der Absorptionskurve hat. In allen Fällen haben alkoholische Lösungen ähnliche Spektren wie stark verdünnte wässerige und sind von c und T annähernd unabhängig.

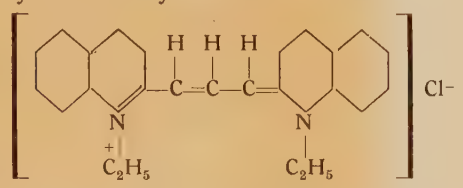
Die Änderung des Spektrums ist, wie im folgenden gezeigt wird, darauf zurückzuführen, daß in wässeriger Farbstofflösung sich ein Teil der Moleküle zu größeren Gebilden zusammenlagert. Diese Polymerisation erfolgt in zwei Stufen, wobei jeder von diesen Stufen ein besonderes Absorptionsspektrum zuzuschreiben ist, für das das Beer'sche Gesetz seine Gültigkeit behält. Bei Variation von Konzentration und Temperatur ändert sich jedoch das Verhältnis der Moleküle, die monomolekular oder in den zwei Polymerisationsstufen vorliegen, infolgedessen ändert sich auch die relative Höhe ihrer Spektren zueinander und damit die Form des beobachteten Spektrums, das sich aus der Absorption des Farbstoffs in monomolekularer Form und in den beiden Polymerisationsstufen zusammensetzt. Da es sich also um ein Gemisch handelt, muß das Beer'sche Gesetz folgendermaßen formuliert werden, um seine Gültigkeit zu wahren:

$$\varepsilon = K_1 \cdot c_1 \cdot d + K_2 c_2 d + K_3 c_3 d,$$

wo K_n und c_n die Extinktionskoeffizienten und Konzentrationen der einzelnen Formen, in denen der Farbstoff vorliegt, bedeuten.

Trimethinfarbstoffe.

Das oben gesagte gilt zunächst für das Pinazyanoldiäthylchlorid



Die Fig. 8 bis 10 zeigen die Absorptionskurven dieses Farbstoffes in wässeriger Lösung. Das Spektrum setzt sich zusammen aus drei Absorptionen, von denen bei steigender Konzentration bzw. fallender Temperatur die kurzwellige mit dem Maximum bei 19600 cm^{-1} zunimmt, die langwellige bei 16680 cm^{-1} abnimmt und die Bande bei 18300 cm^{-1} zunächst zu, dann wieder abnimmt.

Die Absorptionskurven in Alkohol (Fig. 11) zeigen eine Erhöhung des langwelligen Bandes (16680 cm^{-1}) auf etwa den doppelten K-Wert im Vergleich zu der am weitesten verdünnten wässerigen Lösung, ferner eine Verschiebung des Maximums um — 180 cm^{-1} auf 16500 cm^{-1}. Bei Änderung der Temperatur um 40° oder der Konzentration um 4 Zehnerpotenzen ändert sich dieses Spektrum nicht wesentlich. Dem Unterschied in den Absoluthöhen ist kein Wert beizumessen, er kann durch den großen Fehler in der Schichtdickenbestimmung von $d = 4\,\mu$ bei der konzentrierten Lösung zu erklären sein.

[26]) G. Scheibe, L. Kandler, H. Ecker, Naturwiss. **25**, 75 (1937).

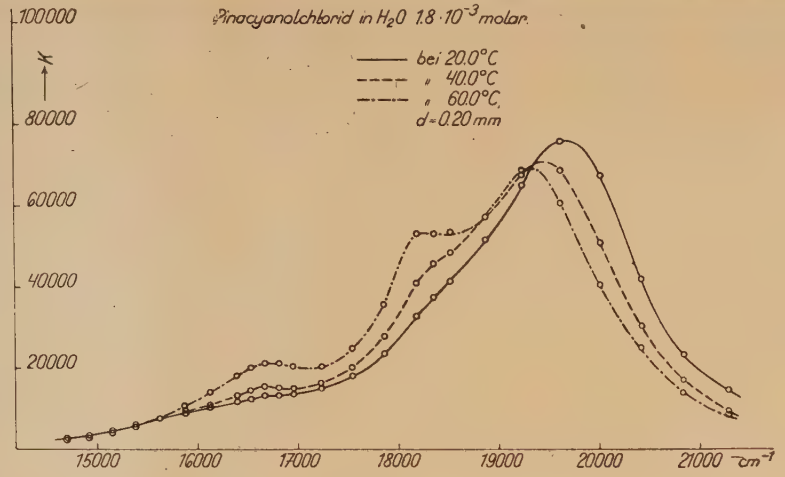


Fig. 8

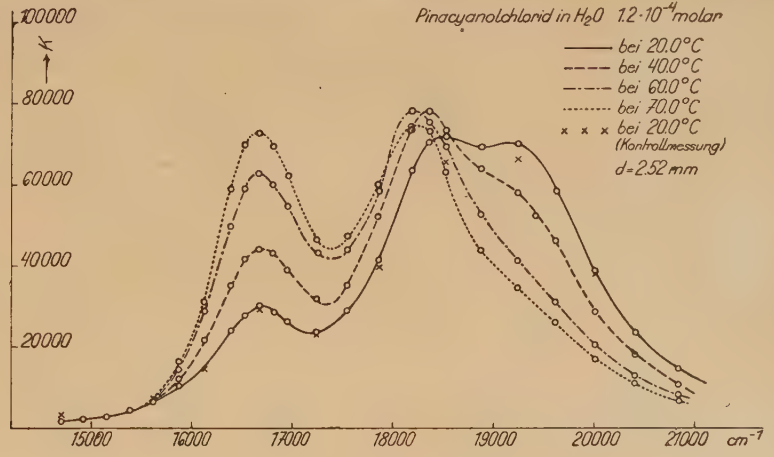


Fig. 9

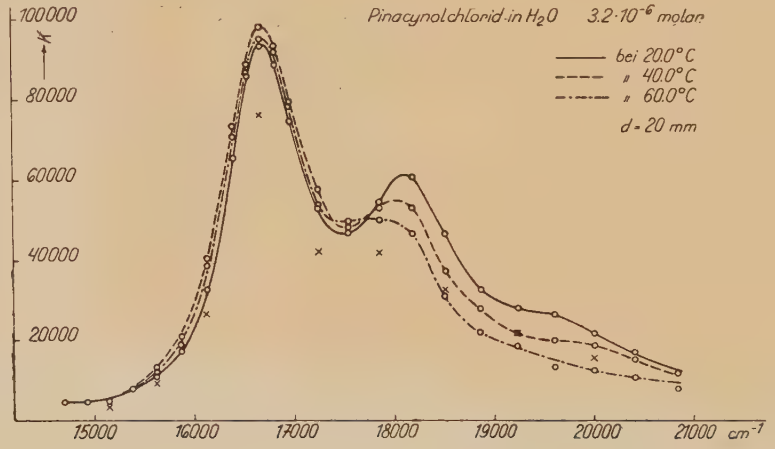


Fig. 10

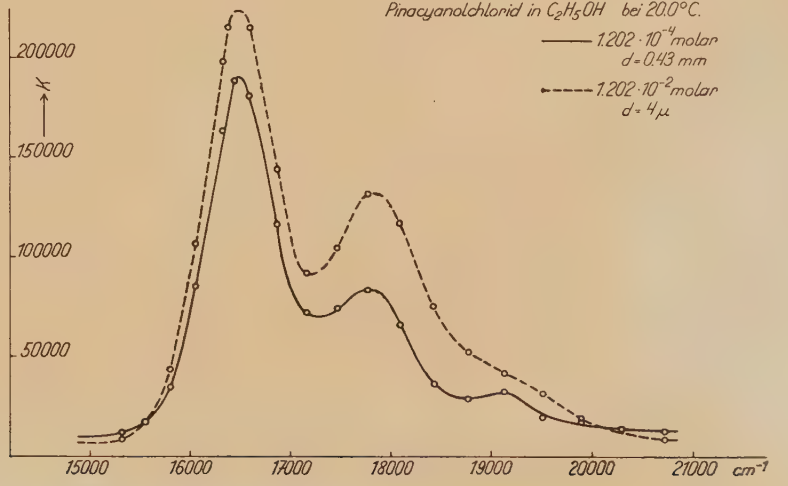


Fig. 11

Die Relativhöhen sind dagegen auf ± 3 Proz. richtig.

Die Kurven in Fig. 8 bis 10 sind sehr ungenau (Fehler bis zu 10 Proz. und mehr der Absoluthöhe) infolge der Zersetzung des Farbstoffs durch das Licht während der Messung. Wie groß diese ist, zeigen die Kontrollmessungen bei 20° C am Schluß jeder Meßreihe. Die Messungen sind in der Reihe ihres zeitlichen Aufeinanderfolgens aufgeführt; die Absorptionskurven bei den höheren Temperaturen sind dementsprechend zu verbessern (die Korrektionen sind hier noch nicht im Diagramm berücksichtigt). Bei der niedrigsten Konzentration (Fig. 10) kann der Fehler der Absoluthöhe bis zu 20 Proz. betragen. Die Kurven der Fig. 1, Kolloid-Z. **82**, 2 (1938), sind auf Grund besonderer Vorsichtsmaßregeln auf 5 Proz. genau.

Ein weiterer Trimethinfarbstoff, dessen Extinktionskoeffizient in wässeriger Lösung von der Konzentration abhängt, ist das Astraphloxin

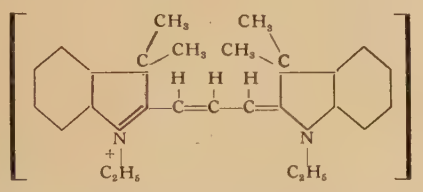


Fig. 12 zeigt, daß die Relativhöhen der beiden Absorptionsbanden sich beträchtlich ändern. Der Differenz der Absoluthöhen ist kein Wert beizumessen, da bei den beiden hohen Konzentrationen (40,5 und 6,64 millimolar) mit den nur ungenau bekannten Schichtdicken von etwa 4 und 11 μ gearbeitet werden mußte.

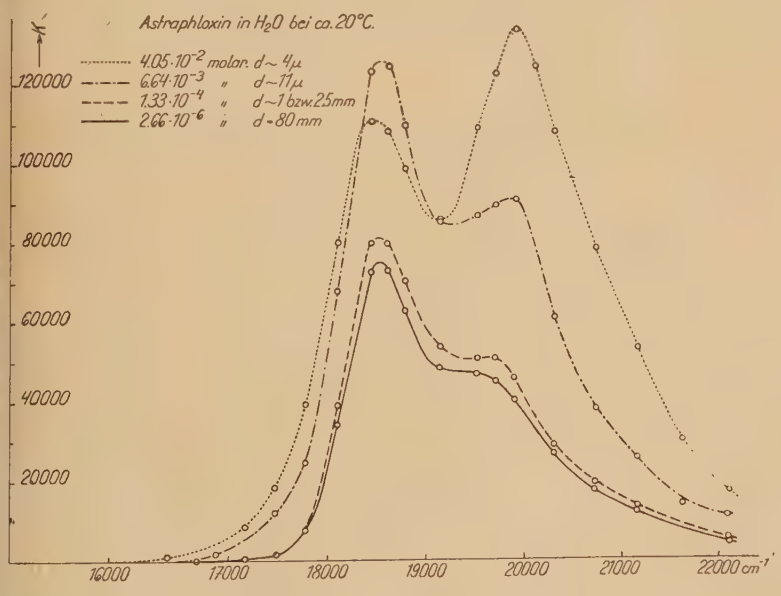
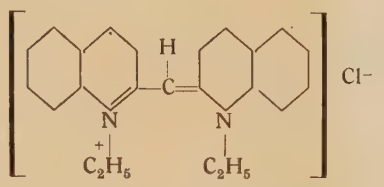


Fig. 12

Monomethinfarbstoffe.

Die Fig. 13 bis 16 (vgl. auch Fig. 33) zeigen das Absorptionsspektrum des ψ-Isozyanindiäthylchlorids



in wässeriger Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur. Es treten hier drei Maxima auf: ein Absorptionsband bei 19130 cm^{-1} nimmt bei steigender Konzentration bzw. fallender Temperatur stetig ab, ein zweites Absorptionsmaximum bei etwa 20600 cm^{-1} nimmt unter gleichen Bedingungen zuerst an Höhe zu, dann aber wieder ab. Das dritte Band bei 17460 cm^{-1} tritt erst oberhalb einer bestimmten Konzentration ($c = 6$ millimolar) auf[27]), wächst rasch mit steigendem c und ist auffallend schmal (Halbwertsbreite ~ 120 cm^{-1}) im Vergleich mit den sonst bekannten „normalen" Absorptionsbanden organischer Farbstoffe mit einer Halbwertsbreite von 800 bis 1200 cm^{-1} und mehr. Gegen Temperatur- und Konzentrationsänderungen ist es sehr empfindlich. Gleichzeitig mit ihm tritt Fluoreszenz und eine außerordentlich starke Erhöhung der Viskosität der Lösung bis zur Gelatinierung auf.

Die Absoluthöhe dieses Bandes ist außergewöhnlich groß. Aus Fig. 17 geht durch Extrapolation hervor, daß der Extinktionskoeffizient $K_{pE'}$[28]) für den Fall, daß aller Farb-

[27]) Die kleinen Buckel der 1- und 5-millimolaren Lösung bei etwa 17400 cm^{-1} gehören dem am Quarz adsorbierten Farbstoff an.

[28]) Bezogen auf eine Konzentration, die der Zahl der eingewogenen Farbstoffmoleküle entspricht (vgl. S. 58; Fußnote).

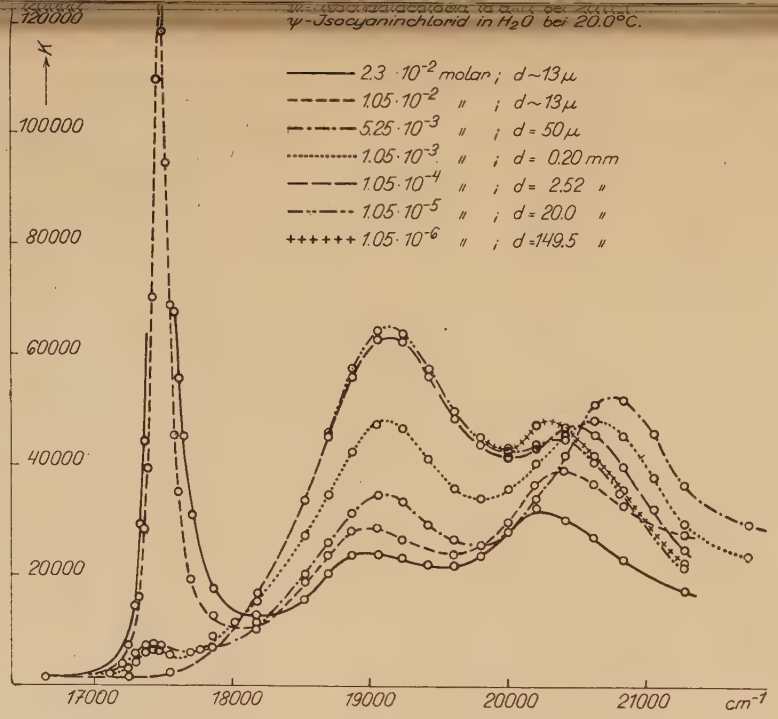


Fig. 13a

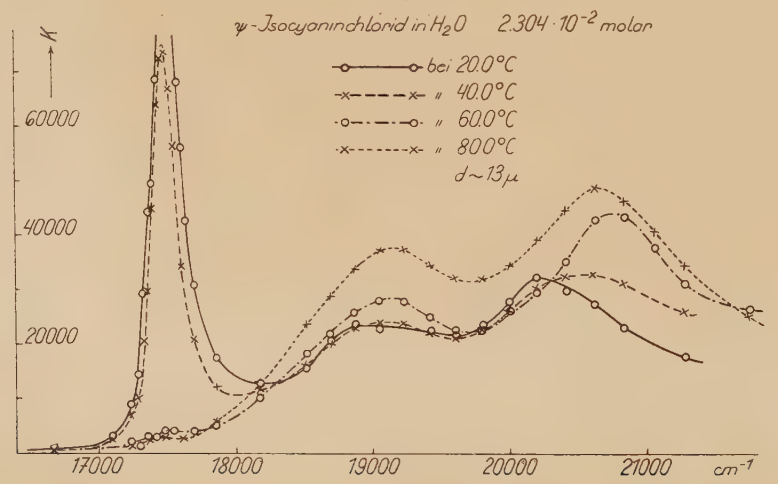


Fig. 13b

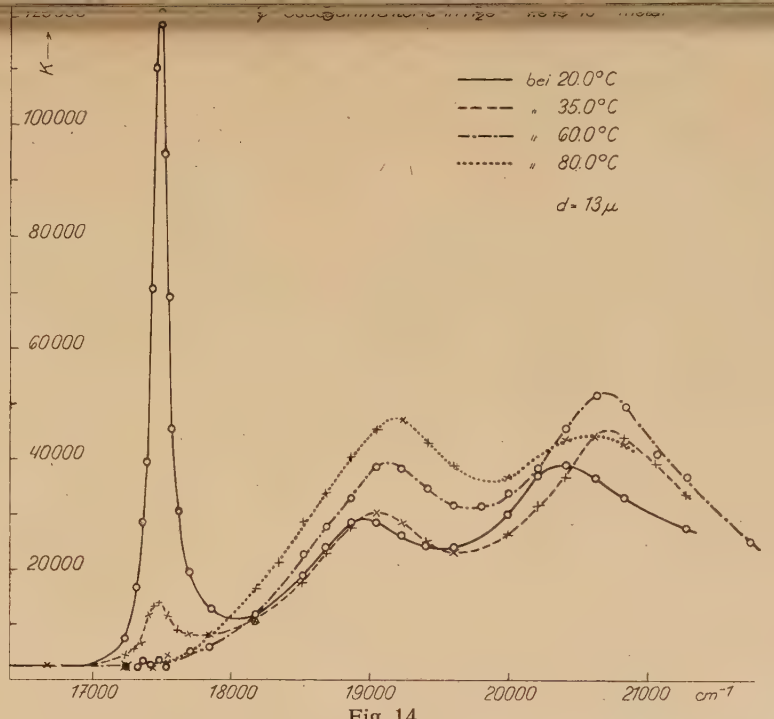


Fig. 14

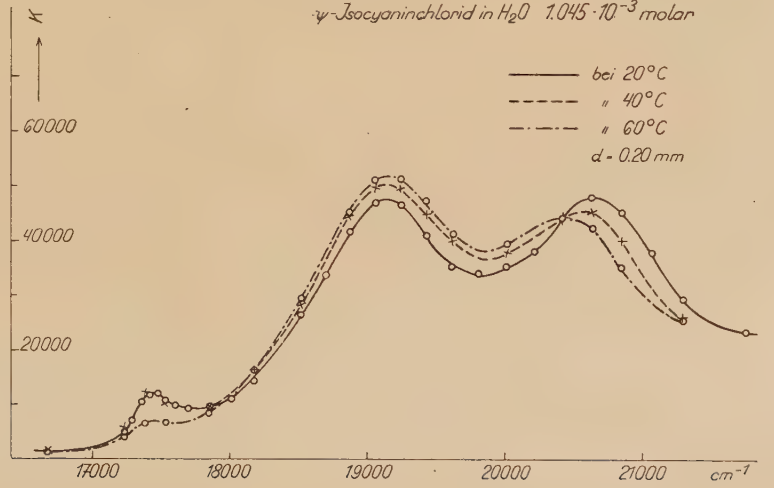


Fig. 15

stoff in hochmolekularer Form vorliegt[29]), etwa

$$430\,000 \frac{1}{\text{cm Mol/Lit.}}$$

beträgt, also fast 10mal so groß ist, wie bei den anderen Banden dieses Farbstoffes.

Die Absorptionsspektren stark verdünnter Lösungen sind von der Konzentration unabhängig und zeigen bei Temperaturerhöhung nur eine schwache Verbreiterung und Verflachung der Banden, eine Tatsache, die sich aus der erhöhten kinetischen Energie der Moleküle erklärt und auch anderweitig beobachtet wurde[30]). Das Spektrum von ψ-Isozyanin in Äthylalkohol (Fig. 18) ist unabhängig von der Konzentration und dem in verdünnter wässeriger Lösung ungefähr gleich.

In Fig. 13a fällt ferner noch ein kleiner Anstieg der Absorption der $1{,}05 \cdot 10^{-6}$ molaren Lösung, die sich sonst mit der $10 \cdot 10^{-6}$ molaren Lösung deckt, bei 20300 cm^{-1} auf. Er macht, wenn er auch nur wenig außerhalb der Meßfehler liegt, zusammen mit der starken Verschiebung[31]) der Lage des kurzwelligen Maximums wahrscheinlich, daß sich die Absorption zwischen 20000 und 21000 cm^{-1} aus zwei Banden, die bei etwa 20300 und 20750 cm^{-1} liegen, zusammensetzt. Für das Auftreten zweier getrennter Banden im Kurzwelligen spricht auch ein Vergleich mit den Absorptionskurven ähnlicher Farbstoffe (vgl. z. B. Fig. 19 und 20).

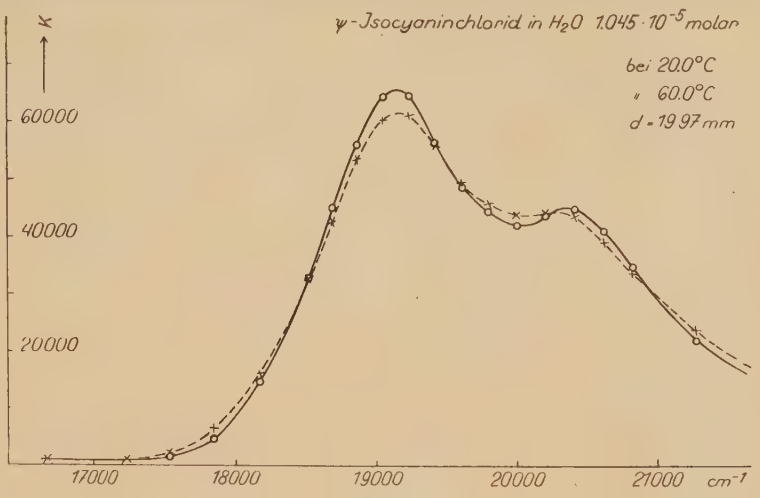


Fig. 16

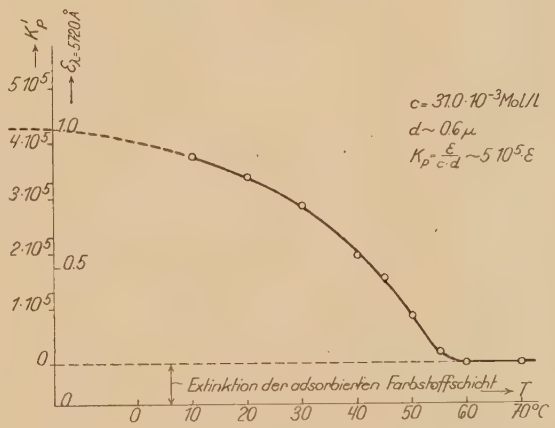
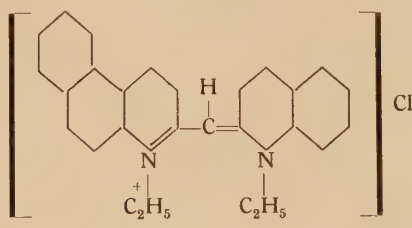


Fig. 17. Temperaturabhängigkeit des Bandes bei 5720 Å von ψ-Isozyanindiäthylchlorid.

Die Absorption des 5-6-Mononaphto-ψ-Isozyanindiäthylchlorids



zeigen die Fig. 19 bis 22 (vgl. auch Fig. 34). Die Kurven entsprechen ganz denen des ψ-Isozyanins, sind jedoch gegenüber diesem um ca. 500 cm^{-1} ins Rot verschoben. Auch hier zeigt sich ein auffallend schmales langwelliges Absorptionsband bei 17040 cm^{-1}, allerdings schon bei wesentlich geringerer Konzentration als bei jenem. Gleichzeitig mit diesem Bande tritt ebenfalls eine wenn auch geringere Erhöhung der Vis-

[29]) Dies ist der Fall, wenn die Extinktion und damit auch die Konzentration des hochpolymeren von der Temperatur unabhängig ist, denn nach S. 58, Gl. (3) ist

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + C = x \cdot \ln c_a - \ln c_p = x \ln (c_0 - x c_p) - \ln c_p$$

nach T differenziert ergibt sich

$$\frac{Q}{RT^2} = \left(x \cdot \frac{-x}{c_0 - x c_p} - \frac{1}{c_p} \right) \frac{dc_p}{dT}$$

$$\frac{dc_p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \cdot \frac{c_p (c_0 - x c_p)}{-x^2 \cdot c_p - (c_0 - x c_p)},$$

für $\frac{dc_p}{dT} = 0$ und $c_p \neq 0$ muß also $c_0 = x c_p$ und $c_a = c_0 - x c_p = 0$ werden.

[30]) G. Scheibe und W. Frömel, Hand- und Jahrbuch der chem. Physik **9**, 182 (1936).

[31]) Die geometrische Addition zweier symmetrischer Kurven, deren Maxima bei 19100 cm^{-1} und bei 20750 cm^{-1} liegen, ergibt nur eine wesentlich kleinere Verschiebung.

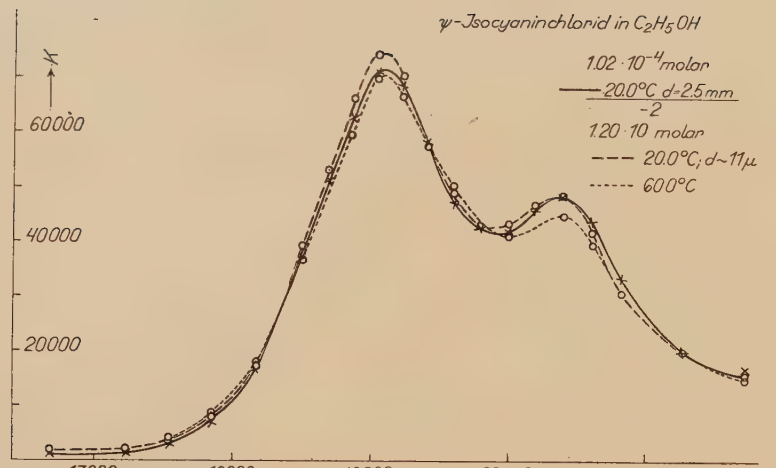


Fig. 18

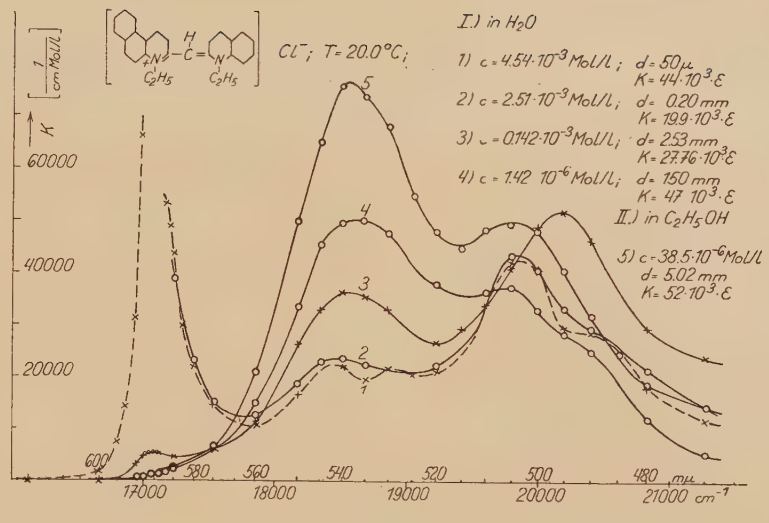


Fig. 19

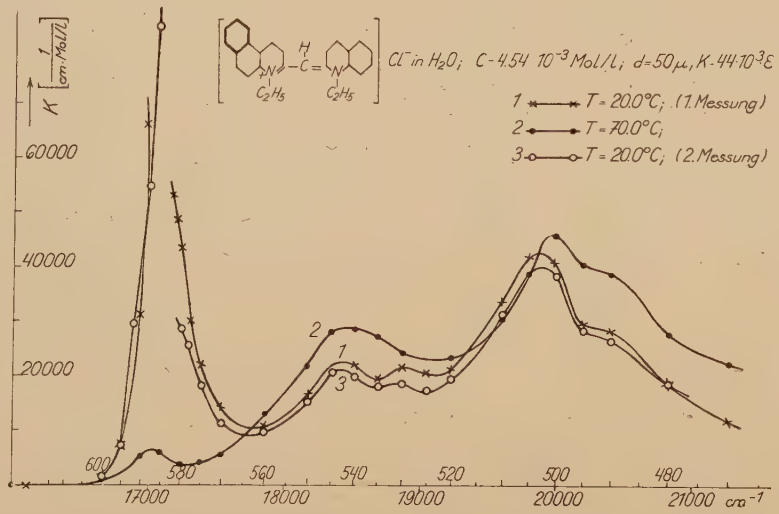


Fig. 20

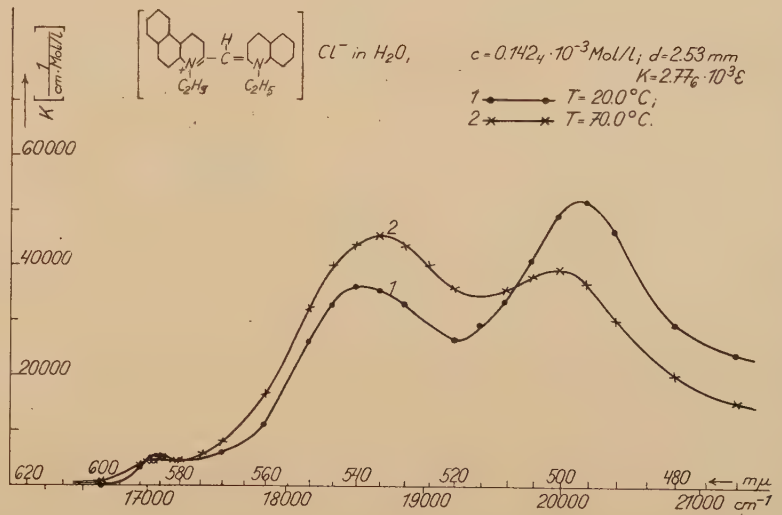


Fig. 21

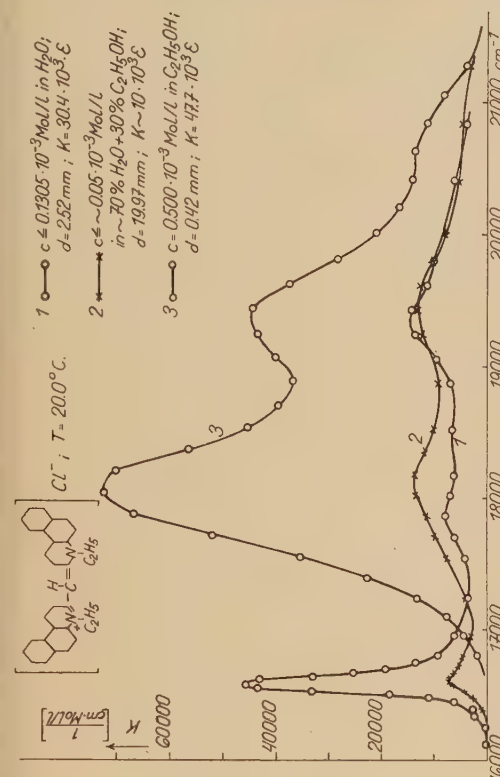


Fig. 23

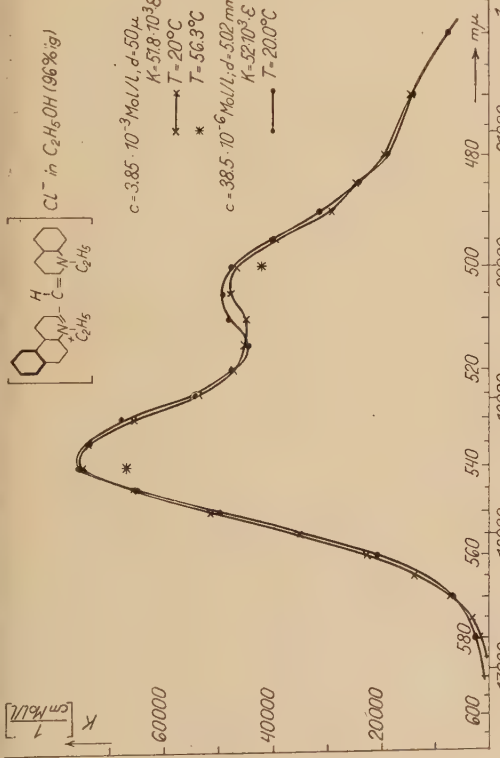
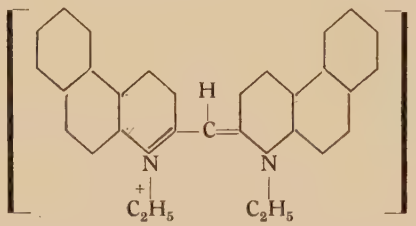


Fig. 22

kosität und Fluoreszenz auf. Das Maximum bei 18620 cm^{-1} nimmt bei Konzentrationserhöhung bzw. Temperaturerniedrigung stetig ab, während das kurzwellige Maximum bei den gleichen Änderungen zunächst zu-, dann abnimmt.

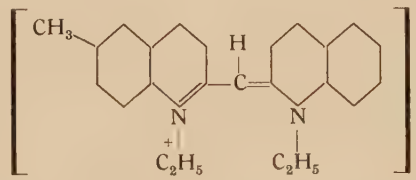
Es ist hier deutlich zu sehen, daß sich die kurzwellige Absorption aus zwei Banden bei etwa 19850 cm^{-1} und 20600 cm^{-1} zusammensetzt, die beide in gegenläufigem Sinne von Konzentration und Temperatur abhängig sind. Das Spektrum der alkoholischen Lösung (in 96proz. C_2H_5OH) deckt sich innerhalb der Meßfehler genau mit dem des ψ-Isozyanins, durch eine Verschiebung um 500 cm^{-1} nach rot. Der Fehler der Absolut-Extinktion ist bei den wässerigen Lösungen ziemlich groß, etwa 10 Proz., da sich Mononaphto-ψ-Isozyanin während der Messung zersetzt.

Fig. 23 zeigt das Absorptionsspektrum von 5-6-5′-6′-Dinaphto-ψ-Isozyanindiäthylchlorid.



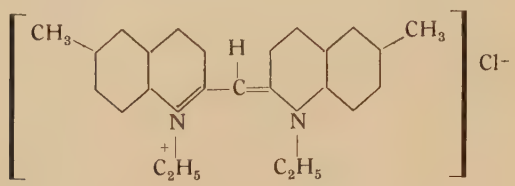
Hier tritt das schmale langwellige Absorptionsband schon bei Konzentrationen auf, die um zwei Zehnerpotenzen tiefer liegen als die entsprechenden beim ψ-Isozyanin. Die Lösung ist nicht gelatiniert und fluoresziert nicht merklich. Sonst sind die Verhältnisse denen beim ψ-Isozyanin vergleichbar, das Spektrum ist jedoch diesem gegenüber um 1000 cm^{-1} nach dem Rot zu verschoben. Sehr gering ist in Kurve 1 und 2 der Fig. 23 die Genauigkeit der Absolutwerte. Sie sind etwa mit dem Faktor 2 zu multiplizieren, da es nicht sicher ist, ob sich beim Herstellen der Lösung aller Farbstoff, der eingewogen war, aufgelöst hatte und da vermutlich durch Erwärmen und im Licht ein Teil des Farbstoffs zersetzt war.

Auch 6-Monotolu-ψ-Isozyanindiäthylchlorid



zeigt das außergewöhnlich schmale Absorptionsband, und zwar bei 17320 cm^{-1} (vgl. Fig. 34).

Ferner wurde 6-6'-Ditolu-ψ-Isozyanindiäthylchlorid



untersucht (Fig. 24, vgl. auch Fig. 34). Das schmale Absorptionsband ist hier im Vergleich zum ψ-Isozyanindiäthylchlorid um 470 cm^{-1}, das übrige Spektrum um etwa 300 cm^{-1} nach dem Rot verschoben. Sonst liegen hier die Verhältnisse wieder genau wie bei den beiden zuerst behandelten Monomethinfarbstoffen, eine nähere Diskussion erübrigt sich deshalb. Die Lösung, die zur Messung der Kurve 2 in Fig. 24 diente, war durch Einengen einer verdünnteren gewonnen, hierdurch können wesentliche Fehler in der Konzentrationsbestimmung und damit auch in der Größe des Extinktionskoeffizienten K verursacht werden.

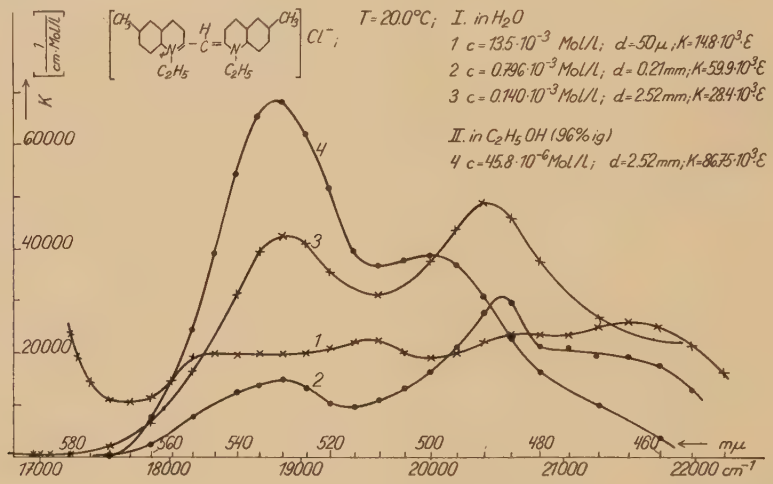
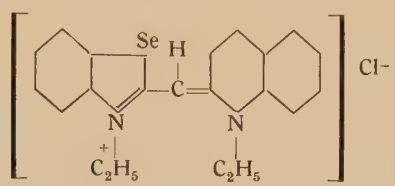


Fig. 24

Ein weiterer Monomethinfarbstoff, der ähnliche Erscheinungen wie das ψ-Isozyanin zeigt, ist der „Monobenz-Selenazolfarbstoff":



[1-Äthylbenzselenazol-2]—[1'-Äthylchinolin—2'] —Monomethinzyaninchlorid.

Oberhalb von Konzentrationen von etwa $10 \cdot 10^{-3}$ Mol/Lit. tritt auch hier ein schmales Band bei 18330 cm^{-1} und bei etwa 20 millimolarer Lösung Gelatinierung auf. Ebenfalls ändert sich das gesamte Absorptionsspektrum in wässeriger Lösung bei Konzentrationserniedrigung beträchtlich, wie Fig. 25 zeigt.

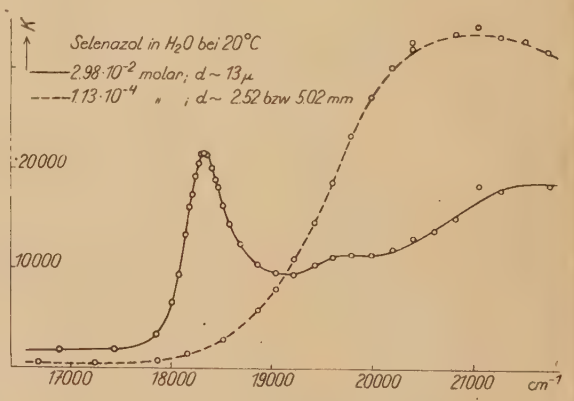


Fig. 25

Einfluß des Lösungsmittels.

Im vorher gesagten war gezeigt worden, daß im Absorptionsspektrum von Polymethinfarbstoffen in wässeriger Lösung neue Banden auftreten gegenüber dem Spektrum in Alkohol. Es war nun von Interesse, nach Lösungsmitteln zu suchen, bei denen ähnliche Verhältnisse herrschen wie im Wasser. Es zeigte sich zunächst, daß eine Lösung von ψ-Isozyanindiäthylchlorid in D_2O ein ähnliches Spektrum hat, wie eine solche in H_2O bei entsprechenden Verhältnissen (Fig. 26

und 27); die schmalen und die normalen Absorptionsbanden haben gleiche Höhe, nur ihre Lage ist um 12 bis 50 cm^{-1} verschoben. (Die Differenz in den Absoluthöhen in Fig. 26 ist durch die schlechte Reproduzierbarkeit der Schichtdicken von 1,3 μ bedingt.)

Auf der Suche nach anderen Bedingungen, unter denen das schmale Band auftritt, wurden gesättigte Lösungen von ψ-Isozyanindiäthylchlorid in Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Blausäure[32]) und Äthylalkohol bei tiefen Temperaturen untersucht[33]). Die Wahl der Lösungsmittel erfolgte nach dem Gesichtspunkt, daß die Lösungsmittelmoleküle auf Grund ihres sterischen Baues oder ihres Dipolmomentes möglichst große Ähnlichkeit mit dem Wasser haben sollten. In allen Fällen war das schmale Band nicht vorhanden. Auch die in H_2O bei 20750 cm^{-1} liegende B-Bande, die, wie wir später zeigen werden, einem Doppelmolekül angehört, trat nicht auf. Es ist möglich, wenn auch unwahrscheinlich, daß die Löslichkeit des Farbstoffs bei den tiefen Temperaturen, die benötigt wurden, zu gering ist, um eine Polymerisation zu ermöglichen. Die Lage der normalen Banden ist in Tabelle II angegeben.

Die Absolutwerte der Angaben sind auf ca. $\pm$ 50 cm^{-1} genau, jedoch betragen die Fehler der Differenzen der Messungen an D_2O und H_2O höchstens $\pm$ 5 cm^{-1} für das schmale und $\pm$ 20 cm^{-1} für die normalen Banden. In den Spalten 3 und 4 ist das Dipolmoment μ[34]) des Lösungsmittelmoleküls in 10^{-18} el. stat. E. · cm und die Dielektrizitätskonstante[35]) angegeben; denn diese beiden Größen spielen beim Lösen eines Salzes eine entscheidende Rolle, da hier überwiegend elektrostatische Kräfte wirken. Die Tabelle zeigt, daß die Moleküle der betrachteten Lösungsmittel das Potential der Farbstoffmoleküle nicht wesentlich verschieden beeinflussen, denn die Banden ändern ihre Lage nur wenig. Nur in H_2S läßt sich eine stärkere Verschiebung

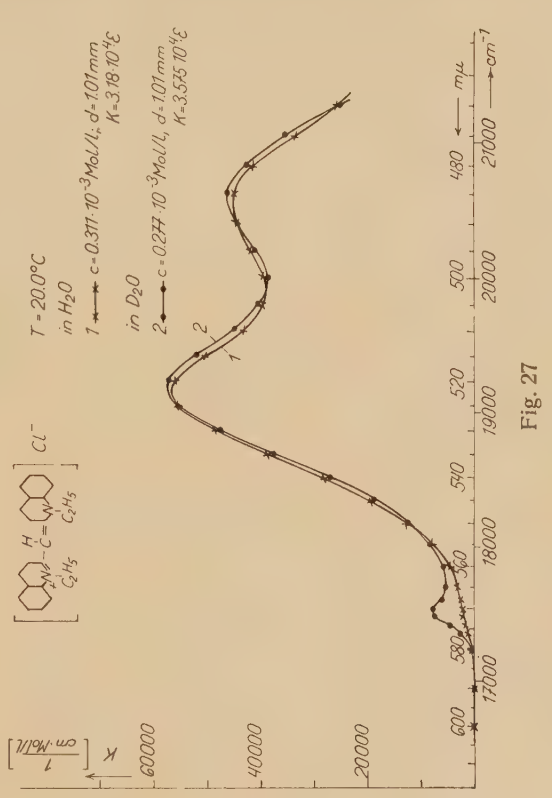


Fig. 27

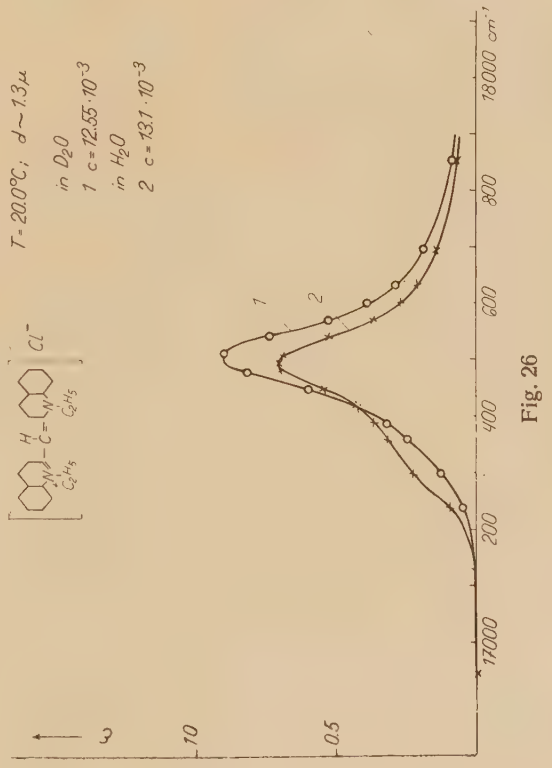


Fig. 26

[32]) O. Stoll, Unveröffentlichte Arbeiten.

[33]) Zu diesen Untersuchungen wurde die Absorption im Spektrographen photographiert und das erhaltene Spektrum photometriert.

[34]) Aus Eggert, Lehrb. d. phys. Chemie, 4. Aufl. (Leipzig 1937); für HCN aus Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

[35]) Aus Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen; die angegebenen Werte für die Versuchstemperatur mußten z. T. weit extrapoliert werden. Hierdurch sind bei der starken Temperaturabhängigkeit der DK beträchtliche Fehler bedingt. Die Werte der DK sollen hier nur zur überschlagsmäßigen Orientierung dienen.

Tabelle II.

Lage der Absorptionsbanden von ψ-Isozyanin-Diäthylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln.

1 Lösungsmittel	2 Versuchstemp. °C	3 $\mu \cdot 10^{18}$	4 DK	5 I. Bande cm^{-1}	6 II. Bande cm^{-1}	7 III. Bande cm^{-1}	8 B.-Bande cm^{-1}	9 P.-Bande cm^{-1}	10 Meßmethode
H_2O	20,0	1,8	81	19140	~20350		~20750	17487	Visuell mit Leifo
D_2O	20,0		80	19180	~20400		~20800	17499	Visuell mit Leifo
C_2H_5OH	20,0	1,74	25,8	19090	~20400		—	—	
				19070	20470	21680	—	—	Lichtelektr. [Rager[36])]
				19170	20410		—	—	
C_2H_5OH*)	~—195	1,74	~75	19090	20350	21630	—	—	mit Spektrograph (photographisch)
NH_3	~— 50	1,5	22,7	19170	20470		—	—	mit Spektrograph (photographisch)
H_2S	~— 90	1,0	~ 8	18890	20190	21490	—	—	mit Spektrograph (photographisch)
HCN	~ 20	2,54	~95					—	Handspektroskop [Stoll[37])]

*) In C_2H_5OH tritt bei — 195° C ein weiteres schwaches Band bei 18680 cm^{-1} auf.

des gesamten Spektrums um 200 cm^{-1} nach langen Wellen feststellen.

Gibt man zu einer konzentrierten, ca. 30 millimolaren ψ-Isozyaninlösung Äthylalkohol, so erniedrigt sich das schmale Band. Bei Zugabe von 20 Vol.-Proz. Alkohol ist es noch zu sehen, bei 30 Proz. Alkohol ist es bereits völlig verschwunden. Ähnliches gilt auch für andere Farbstoffe, wie Fig. 23 für Dinaphto-ψ-Isozyanin zeigt.

In Tabelle III sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen zusammengestellt. In alkoholischer Lösung sind bei allen untersuchten Farbstoffen drei Banden (Spalte 2 bis 4) vorhanden, deren Höhe (Spalte 5) bei ψ-Isozyanin und seinen Substituenten etwa gleich ist. Ebenso ist bei diesen die Form der Kurven (Verhältnis der Höhe des I. Bandes zu der des II., Spalte 6) ähnlich. Sie sind nur auf der Skala der Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung des I. bzw. II. Bandes gegen das entsprechende beim ψ-Isozyanin ist in Spalte 7a und 7b aufgeführt. Das Spektrum in alkoholischer Lösung mit 3 Absorptionsbanden gehört der monomolekularen Form des Farbstoffs an. Ob jeder der drei Schwingungsrichtungen im Molekül eine von diesen Banden zuzuordnen ist, kann noch nicht entschieden werden. Diese Frage müssen Untersuchungen des Verhaltens der normalen breiten Banden von polymerisierten, ausgerichteten Farbstoffmolekülen klären[38]). In wässeriger Lösung tritt bei höherer Verdünnung das gleiche Spektrum auf[39]) wie in alkoholischer, aber etwas verschoben, wie aus Spalte 14 hervorgeht. Bei Steigerung der Konzentration erscheinen neue Absorptionsbanden, die verschiedenen Polymerisationsstufen des Farbstoffs entsprechen[40]); zunächst ein niedermolekulares Band (B-Band, Spalte 9; es gehört, wie wir später sehen werden, einer bimolekularen Form des Farbstoffs an) und dann bei Monomethinfarbstoffen bei langen Wellen ein weiteres, sehr schmales, das der hochpolymeren Form zukommt (P-Band, Spalte 10), seine Halbwertsbreite[41]), der Abstand vom I. Band und bei den substituierten Farbstoffen die Verschiebung gegen — Isozyanin sind in Spalte 11 bis 13 aufgeführt. Auch bei Pinazyanol erscheint bei hohen Konzentrationen ein Band, das einer polymeren Form des Farbstoffs zuzuschreiben ist. Es hat jedoch normale Höhe und Breite und liegt kurzwelliger als die anderen Absorptionsbanden.

Daß es sich bei den untersuchten Vorgängen tatsächlich um ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen eines Farbstoffs handelt, zeigt folgende Beobachtung: Alle Absorptionskurven schneiden sich, wenn die hochpolymere Form verschwunden ist, in einem Punkt. Dies tritt bei ψ-Isozyanin bei 20400 cm^{-1} (Fig. 15) und bei Pinazyanol bei 17800 cm^{-1} (Fig. 10) ein; es sind das die Wellenzahlen, bei denen der Extinktionskoeffizient der monomokularen und der niederpolymeren Form gleich groß sind.

---

[36]) E. Rager, Diss. (München 1936).

[37]) O. Stoll, Unveröffentlichte Arbeiten.

[38]) G. Scheibe, Z. Angew. Chem.

[39]) Das II. und III. Band sind hier wegen Überlagerung durch andere schlecht zu messen, sie sind deshalb in Tabelle III nicht aufgeführt.

[40]) G. Scheibe, A. Mareis, H. Ecker, Naturwiss. **25**, 474 (1937).

[41]) Unter Halbwertsbreite einer Kurve wird die Differenz der Wellenzahlen verstanden, bei denen der Extinktionskoeffizient K auf die Hälfte seines Maximalwertes gesunken ist.

Tabelle III. Lage und Höhe der Absorptionsbanden von Chinolinfarbstoffen.

In äthylalkoholischer Lösung:

1	2	3	4	5	6	7a	7b
				Höhe des		Verschiebung gegen ψ-Isoz.	
	I. Band	II. Band	III. Band	I. Band $\frac{1}{\text{cm Mol/Lit.}}$	II. Band/ I. Band	I. Band	II. Band
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}			cm^{-1}	cm^{-1}
ψ-Isozyaninchlorid	19090	20400		71000	0,61	—	—
Mononaphto-ψ-Isozyanin	18560	19820	~21160	76000	0,65	— 530	— 580
Dinaphto-ψ-Isozyanin	18050	19380	~20620	73000	$0,61_5$	— 1040	— 1020
Monotolu-ψ-Isozyanin	—	—	—	—	—	—	—
Ditolu-ψ-Isozyanin	18800	20100	~21260	68000	$0,55_5$	— 290	— 300
Monobenz-Selenazolfarbstoff	—	—	—	—	—	—	—
Pinazyanolchlorid	16500	17850	~19300	190000	$0,43_7$	[— 2590]	[— 2650]
Astraphloxin	—	—	—	—	—	—	—

In wässeriger Lösung.

	8	9	10	11	12	13	14
			Polymerisationsband (P-Band)				Verschieb. von Bd. I gegen alk. Lös.
	I. Band	B-Band	Lage	$^1/_2$Werts-breite	Verschieb. gegen I. Band	Verschieb. gegen ψ-Isoz.	
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
ψ-Isozyaninchlorid	19130	20750	17460	120 (bzw. 140)	— 1670	—	+ 40
Mononaphto-ψ-Isozyanin	18620	~20600	17040	158	— 1580	— 420	+ 60
Dinaphto-ψ-Isozyanin	~18120		16580	160	— 1540	— 880	+ 70
Monotolu-ψ-Isozyanin			17320	170		— 140	
Ditolu-ψ-Isozyanin	18900	~20800	16990	206	— 1910	— 470	+100
Monobenz-Selenazolfarbstoff			18330	550		[+ 870]	
Pinazyanolchlorid	16680	18300	19300	~1700	+ 2920	—	+180
Astraphloxin	18500	20000	—				

Farbstoffgemische.

Da sich beim Mischen verschiedener Farbstoffe, die das schmale Band zeigen, die Absorption nicht additiv aus dem Spektrum der einzelnen Komponenten zusammensetzt[42]), wurden einige Farbstoffgemische genauer untersucht. Besonders günstige Versuchsbedingungen liefern Gemische von ψ-Isozyanin und Ditolu-ψ-Isozyanin, da für diese beiden Farbstoffe bei gleicher Konzentration ein ungefähr gleiches Verhältnis der einzelnen Polymerisationsstufen zueinander vorliegt. Bei solchen Mischungen höherer Konzentration verschiebt sich je nach dem Anteil der Komponenten die schmale Bande kontinuierlich von ihrer Lage bei reinem ψ-Isozyanin zu der bei reinem Ditolufarbstoff (Fig. 28 und 29). Ihre Höhe durchläuft dabei ein Minimum, die Halbwertsbreite dagegen ein Maximum, wie Fig. 30 zeigt. Die normalen Banden ergeben bei Gemischen hoher Konzentration völlig unübersichtliche Verhältnisse. Bei verdünnten Gemischen dagegen, bei denen das schmale Band nicht mehr

		Mol/Liter Konz. der Lösung	cm^{-1} Lage d. Max.
A. ψ-Isozyaninchlorid	in Lösung	$10 \cdot 10^{-3}$	17480
ψ-Isozyaninchlorid	an Glimmer adsorbiert	$0,87 \cdot 10^{-3}$	17270
1 Teil A + 1 Teil B	an Glimmer adsorbiert	$1,2 \cdot 10^{-3}$	17190
1 Teil A + 2 Teil B	an Glimmer adsorbiert	$1,4 \cdot 10^{-3}$	17150
B. Ditolu-ψ-Isozyanin	an Glimmer adsorbiert	$1,5 \cdot 10^{-3}$	17090
Ditolu-ψ-Isozyanin	in Lösung	$13 \cdot 10^{-3}$	16990

[42]) G. Scheibe, A. Mareis, H. Ecker, Naturwiss. **25**, 474 (1937); G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

auftritt, setzen sich die normalen Banden additiv aus denen der reinen Farbstoffe zusammen.

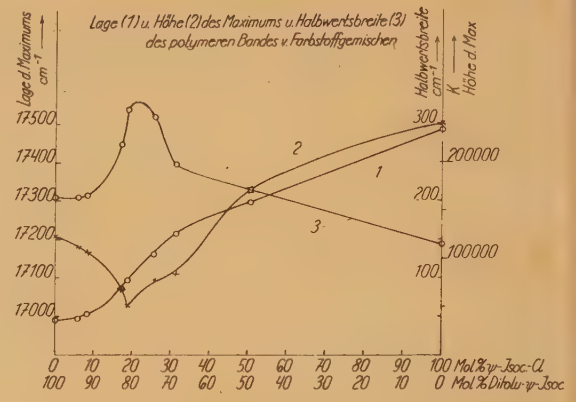


Fig. 30

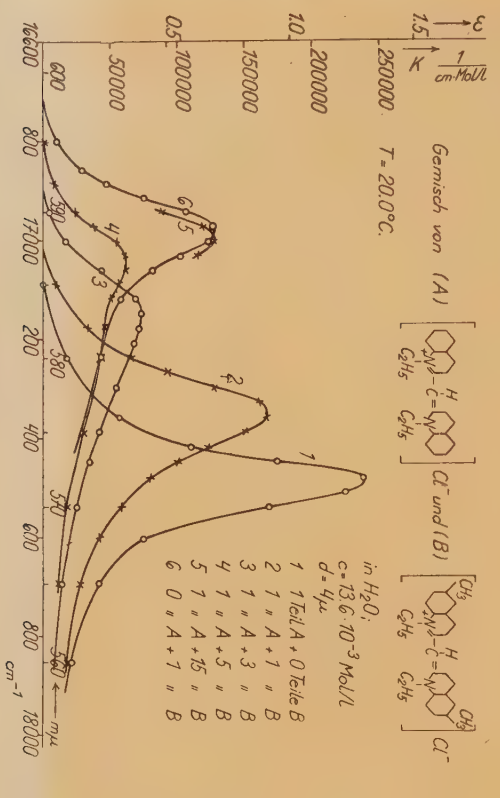


Fig. 28

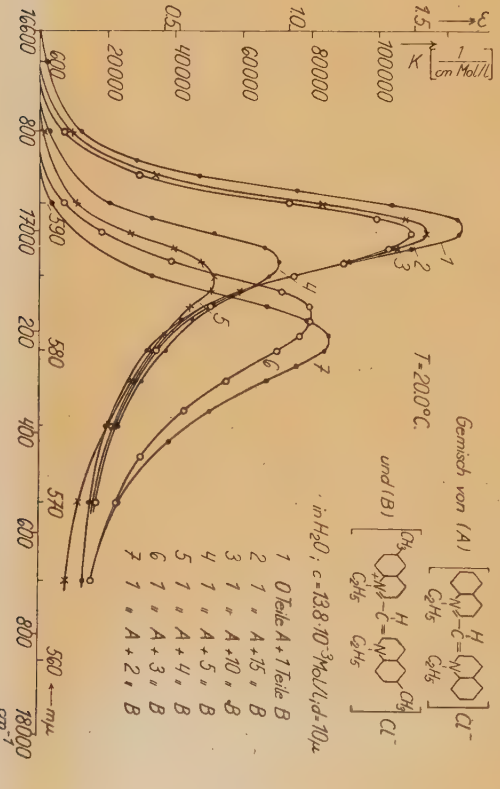

Gemisch von (A)
und (B)
T = 20.0°C.
in H₂O; c = 13.8 · 10⁻³ Mol/l, d = 10μ
1 0 Teile A + 1 Teile B
2 1 " A + 15 " B
3 1 " A + 10 " B
4 1 " A + 5 " B
5 1 " A + 4 " B
6 1 " A + 3 " B
7 1 " A + 2 " B
ε
K
1/cm Mol/l
cm⁻¹
mμ

Fig. 29

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß sich die unpolymerisierten Moleküle nicht wesentlich beeinflussen, im polymerisierten Zustand treten sie dagegen in starke Wechselwirkung. Es ist wahrscheinlich, daß in einem polymeren Molekül Einzelmoleküle der beiden Farbstoffe abwechselnd eingebaut werden, ähnlich wie bei Mischkristallen.

Auch in der Adsorption am Glimmer zeigt sich, daß die Lage des schmalen Bandes von Gemischen sich kontinuierlich verschiebt (siehe Tabelle auf vorhergehender Seite unten).

Gemische von ψ-Isozyanin und dem Mononaphthofarbstoff zeigen ebenfalls kontinuierliche Verschiebung des schmalen Bandes in Lösung und Adsorption. Hier kann bei bestimmten Mischungsverhältnissen aus zwei polymerisierten Farbstofflösungen erreicht werden, daß das schmale Band vollständig verschwindet. Dies ist verständlich, da die Konzentration, bei der ψ-Isozyanin polymerisiert, um mehr als eine Zehnerpotenz höher liegt als die entsprechende beim Mononaphthofarbstoff und daher beim Mischen beider Lösungen die Grenzkonzentration der Polymerisation unterschritten werden kann.

Ein Gemisch aus ψ-Isozyanin und dem oben erwähnten Selenazolfarbstoff gibt auch eine kontinuierliche Verschiebung des schmalen Randes, wie bereits veröffentlicht[43]).

Zum Schluß sei noch eine weitere Beobachtung mitgeteilt: Der gelatinierte Farbstoff zeigt Thixotropie, d. h. die Viskosität fällt beim Schütteln der Lösung beträchtlich, hierbei ändert sich jedoch die Absorption nicht merklich. Es werden also durch die mechanischen Einflüsse vermutlich nur größere Mizellen zerstört, die optisch wirksamen Polymerisate dagegen nicht berührt[44]).

[43]) Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).
[44]) G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

Anderseits ist auch vielleicht die Zahl der zerstörten Bindungen zu gering, um bei der nur 1 Proz. betragenden Meßgenauigkeit festgestellt werden zu können. Auch im Ultraschallfeld von 20 kHz ändert sich die Absorption nicht.

III. Auswertung der Meßergebnisse.

Aus den Ergebnissen der Absorptionsmessungen ergeben sich zusammen mit anderen Untersuchungsmethoden folgende Vorstellungen über den Mechanismus der Polymerisation[44]): Die großen flachen Kohlenwasserstoffreste der Farbstoffmoleküle üben durch Dispersions- oder Wechselwirkungskräfte eine starke Anziehung aufeinander aus, so daß sich bei genügend hoher Konzentration die Moleküle mit den Kohlenwasserstoffringen zusammenlagern.

Während beim Lösen H_2O an den ionogenen hydrophilen Stellen des Farbstoffs angreift, die Kohlenwasserstoffreste aber freiläßt und so die Polymerisation begünstigt, lagern sich die Kohlenwasserstoffreste der Alkoholmoleküle an die gleichartigen des Farbstoffs an und verhindern so die Polymerisation. Für die Dispersionskräfte, die von den Kohlenwasserstoffresten ausgehen, sind im wesentlichen die p-Elektronenwolken verantwortlich, deren Größe mit der Zahl der aromatischen und konjugierten Bindungen wächst. Daher ist verständlich, daß der Mono- und der Dinaphthofarbstoff bereits bei viel niedrigeren Konzentrationen polymerisieren als das ψ-Isozyanin. Auch Versuche über die Adsorption an verschiedenen Materialien[45]) sprechen für die Bedeutung der Dispersionskräfte bei der Polymerisation. Sie wirken jedoch zwischen den Molekülen des Farbstoffs um Größenordnungen stärker als z. B. beim Alkohol, dies ergibt sich aus den Versuchen mit Lösungsmittelgemischen (vgl. S. 52). Hier tritt nämlich noch Polymerisation auf, wenn auf 1 Farbstoffmolekül 100 bzw. 50000 Alkoholmoleküle (b. ψ-Isozyanin bzw. b. Dinaphtofarbstoff) kommen, es sind also in diesem Fall noch nicht alle Kohlenwasserstoffkomplexe des Farbstoffs von C_2H_5OH-Molekülen blockiert.

Außer Dispersionskräften sind aber auch noch irgendwelche ganz spezifische Eigenschaften des Wassermoleküls (H_2O oder D_2O) für den Polymerisationsvorgang wesentlich, denn bei Lösung des Farbstoffs in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Blausäure, deren Moleküle denen des Wassers in Größe und Dipolmoment sehr ähnlich sind und sicher geringe Dispersionskräfte ausüben, tritt keine Polymerisation ein. Ebenso zeigen auch Untersuchungen an eingetrockneten Farbstoffschichten[46]) die Notwendigkeit des Vorhandenseins von Wasser für die Polymerisation.

Da bei den Monomethinfarbstoffen das „polymere Band" außergewöhnlich schmal ist, muß es sich hier um einen gegen Einflüsse von außen besonders geschützten Elektronensprung handeln. Ferner zeigen die Untersuchungen an Farbstoffgemischen, daß 1. im Polymerisat viele Einzelmoleküle vereinigt sind und daß 2. die an dem Sprung beteiligten Elektronen im ganzen Makromolekül gekoppelt sind, daß es also eine Absorptionseinheit bildet. Sonst wäre eine kontinuierliche Verschiebung des schmalen Bandes nicht verständlich.

Die im vorhergehenden beschriebene starke Veränderung der Absorptionsspektren von Chinolinfarbstoffen wurde auf eine reversible Polymerisation der Farbstoffmoleküle zurückgeführt, die vom monomeren Farbstoffion über eine niederpolymere (bimolekulare) Stufe zum hochpolymereren führt. E. E. Jelley[47]) lehnt diese Erklärung ab und nimmt dagegen an, daß es sich bei den Farbstoffaggregaten um fadenförmige (nematic), d. h. also eindimensionale Kristalle handelt. Diese Ansicht soll im folgenden widerlegt werden. In einem Kristall, auch einem eindimensionalen, muß immer Anion und Kation gleichzeitig im Gitter eingebaut werden. Jelley hat ja auch den Ursprung des neuen schmalen Absorptionsbandes im einzelnen Farbstoffmolekül angenommen.

Wenn es sich, wie Jelley behauptet, um eine Kristallisation handelt, so gilt für schwer lösliche Salze, wie sie bei den untersuchten Farbstoffen vorliegen, folgende Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration c_s[48]):

$$\frac{d \ln c_s}{dT} = -\frac{W_1}{RT^2}. \qquad (1)$$

W_1 = letzte Lösungswärme.

Nehmen wir W_1 als unabhängig von T an, was für einen kleinen Temperaturbereich als Näherung erlaubt ist, so erhalten wir durch Integration:

$$\ln c_s = \frac{W_1}{RT} + \text{konst.} \qquad (2)$$

Nun ist aber die Anzahl der gesamten in der Lösung vorhandenen (d. h. eingewogenen) Mole-

[45]) G. Scheibe, L. Kandler, H. Ecker, Naturwiss. **25**, 75 (1937).

[46]) G. Scheibe, A. Mareis, H. Ecker, Naturwiss. **25**, 474 (1937).

[47]) E. E. Jelley, Nature, London **139**, 631 (1937).

[48]) Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß der phys. Chemie, 4. Aufl. (Leipzig 1934), 290.

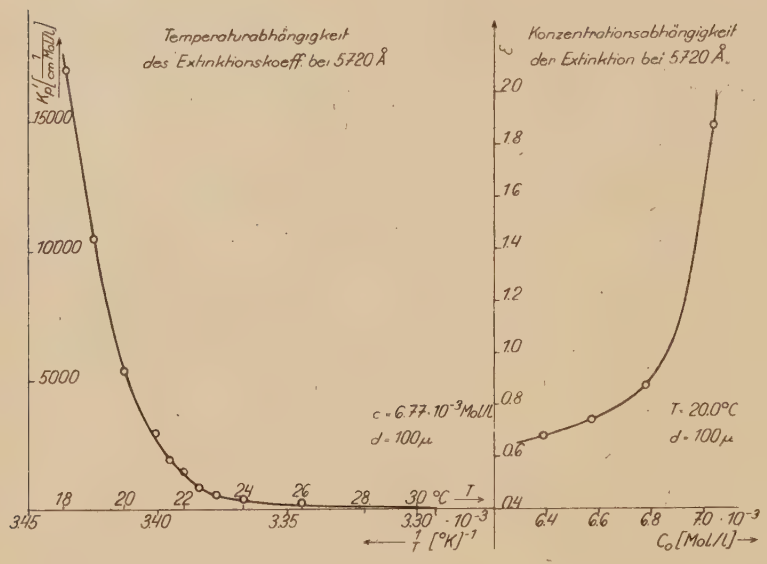


Fig. 31a Fig. 31b

küle Z_0 gleich der Summe der bei Sättigung gelösten Z_s und der ungelösten Z_n. Z_n ist proportional dem Extinktionskoeffizienten K_p' des schmalen (polymeren) Bandes, das nach Jelley den fadenförmigen Kristallen angehört. Es ist also

$$Z_n = \frac{K_p'}{K_{pE'}} \cdot Z_0,$$

wegen $K_{pE'}$ vgl. S. 47 und

$$Z_s = Z_0 \left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE'}}\right).$$

Da nun c_s proportional Z_s ist, erhalten wir aus (2)

$$\ln\left[a \cdot Z_0 \cdot \left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE'}}\right)\right] = \frac{W_1}{RT} + \text{konst.} \quad (3)$$

und unter Zusammenfassung aller Konstanten

$$\ln\left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE'}}\right) = \frac{W_1}{RT} + \text{konst.}$$

Für

$\frac{K_p'}{K_{pE'}} \ll 1$ können wir $\ln\left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE'}}\right) \sim -\frac{K_p'}{K_{pE'}}$

setzen[49]) und erhalten dann:

$$-\frac{K_p'}{K_{pE'}} = \frac{W_1}{RT} + C'$$

$$K_p' = \text{konst.} \cdot \frac{1}{T} + \text{konst.}'$$

Wir müssen also, wenn wir K_p' als Funktion von $\frac{1}{T}$ auftragen, eine Gerade erhalten, falls es sich bei den untersuchten Vorgängen wirklich um eine Kristallisation handelt. Der Zusammenhang zwischen K_p' und T wurde experimentell untersucht, es ergab sich jedoch nicht eine Gerade, sondern die in Fig. 31 dargestellte Kurve

$$K_p' = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Damit ist die Ansicht Jelley's widerlegt.

Ferner steigt auch die Absorption ε bei steigender Konzentration c_0 nicht von $c_0 = c_s$ aus geradlinig an, wie dies bei einer Kristallisation gefordert werden müßte.

Den Zusammenhang zwischen ε und c_0 zeigt Fig. 31b. Hier wurden die Extinktionswerte durch Mitteln aus etwa 10 Messungen bei jedesmal erneuter Küvettenfüllung erhalten, dadurch wurde der Fehler, der sonst auf Grund der Ungenauigkeit der Schichtdickenbestimmung beträchtlich war, auf etwa 5 Proz. vermindert. Es existiert also ein von der Konzentration und von der Temperatur stetig abhängiges Gleichgewicht zwischen nieder- und hochmolekularem Farbstoff, das uns berechtigt, von einem Polymerisationsvorgang zu sprechen, während bei einer Kristallisation diese beiden Funktionen Knickpunkte zeigen würden.

Bestimmung des Polymerisationsgrades.

Aus der Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von der Konzentration lassen sich Rückschlüsse auf den Polymerisationsgrad ziehen, d. h. auf die Anzahl der Einzelmoleküle, die sich zu einem größeren Teilchen zusammenlagern. Wir gehen hierzu aus vom Massen-

[49]) Aus der Reihenentwicklung für den natürlichen Logarithmus

$$\ln(1-a) = -a - \frac{a^2}{2} - \frac{a^3}{3} - \ldots \text{ für } -1 \leq a < +1$$

ergibt sich der durch Vernachlässigung des 2. und höherer Glieder verursachte relative Fehler von K_p' zu

$$\sim \frac{1}{2}\left(\frac{K_p'}{K_{pE'}}\right)^2,$$

nach S. 47/49 beträgt

$$K_{pE'} \sim 430000 \left[\frac{1}{\text{cm Mol/Lit.}}\right];$$

für das im folgenden betrachtete Beispiel (Fig. 31a) mit K_p' im Mittel gleich $5 \cdot 10^4$ ist also der Fehler im Mittel etwa 0,5 Proz., maximal 2 Proz.; er kann vernachlässigt werden.

wirkungsgesetz. Für die Polymerisation von x-Teilchen A zum Polymeren P nach der Formel $x \cdot A = P$ lautet es

$$k = \frac{c_a{}^x}{c_p}, \tag{1}$$

$$x \cdot \log c_a - \log c_p = \log k = C. \tag{1a}$$

c_a Konzentration des mono- bzw. niedermolekularen Farbstoffs; c_p Konzentration des höherpolymeren Farbstoffs; k Gleichgewichtskonstante.

Das MWG fordert als Voraussetzung für seine Gültigkeit nur, daß 1. die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Stoßzahl proportional der Konzentration ist; das ist bei verdünnten Lösungen, wie sie bei den untersuchten Farbstoffen vorliegen, sicher der Fall; 2. müssen Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion im Gleichgewicht sein; auch diese Bedingung ist erfüllt[50]). Anderer Voraussetzungen bedarf es nicht.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß man das MWG auch auf Untersuchungen ausdehnen kann, in denen mehrere Polymerisationsreaktionen mit verschiedenen Werten für x gleichzeitig in einem System verlaufen, wie dies bei der Polymerisation von Chinolinfarbstoffen der Fall ist. Es gelten für diese Reaktionen die Gleichungen:

$$k_1 = \frac{c_a{}^{x_1}}{c_{p_1}},\ k_2 = \frac{c_a{}^{x_2}}{c_{p_2}},\ k_3 = \frac{c_a{}^{x_3}}{c_{p_3}},\ \ldots.\ k_n = \frac{c_a{}^{x_n}}{c_{pn}}. \tag{1b}$$

Es soll nun versucht werden, auf eine dem MWG anologe Form für das Gleichgewicht zwischen der Konzentration c_a der mono- (bzw. nieder-)molekularen Komponente und der mittleren Konzentration $\bar{c}_p$ des Hochpolymeren mit dem mittleren Polymerisationsgrad $\bar{x}$ zu kommen; die Größen $\bar{c}_p$ und $\bar{x}$ sollen eine sinnvolle Definition haben und als Funktionen von

$$c_{p_1},\ c_{p_2},\ c_{p_3},\ c_{p_4},\ \ldots\ldots\ c_{pn}$$

und $x_1,\ x_2,\ x_3, \ldots x_n$ angegeben werden können.

Die Konstante für das Gesamtgleichgewicht K wird sich dann aus den Gl. (1b) zusammensetzen, und zwar wird die λ-te von ihnen einen Beitrag zum Gesamtgleichgewicht leisten, der von der Größe

$$\alpha_\lambda = \frac{c_{p\lambda}}{c_{p_1} + c_{p_2} + c_{p_3} + \ldots. + c_{pn}},\ \lambda = 1 \text{ bis } n \tag{1c}$$

abhängt, also von dem Anteil der Konzentration $c_{p\lambda}$ des Polymerisats mit dem Polymerisationsgrad x_λ an der Gesamtkonzentration $\left(\sum_{\lambda=1}^{n} c_{p\lambda}\right)$ aller überhaupt polymerisierten Substanz. Wir potenzieren nun jede der Gl. (1b) mit dem ihr entsprechenden α-Wert, also mit α_1 bzw. α_2 bzw. α_3 bzw. ... bzw. α_n, d. h. mit ihrem statistischen Gewicht innerhalb der Gesamtreaktion und multiplizieren dann alle so erhaltenen n-Gleichungen miteinander; es ergibt sich dann

$$k_1{}^{\alpha_1} \cdot k_2{}^{\alpha_2} \cdot k_3{}^{\alpha_3} \cdot \ldots\ldots \cdot k_n{}^{\alpha_n} = \frac{c_a{}^{\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \ldots. + \alpha_n x_n}}{(c_{p_1})^{\alpha_1} \cdot (c_{p_2})^{\alpha_2} \cdot (c_{p_3})^{\alpha_3} \cdot \ldots\ldots \cdot (c_{pn})^{\alpha_n}} = k^{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \ldots. + \alpha_n} = k = \bar{k}, \tag{1d}$$

unter der Voraussetzung, daß $k_1 = k_2 = k_3 = \ldots = k_n = k$ ist.

Die Berechtigung dieser Annahme, daß $k_\lambda = k_{\lambda+1}$ ist, soll weiter unten diskutiert werden. Wir erhalten dann also das MWG für ein Gleichgewicht aus verschiedenen überlagerten Polymerisationsreaktionen in der Form

$$k = \frac{c_a{}^{\bar{x}}}{\bar{c}_p}. \tag{1e}$$

Als mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{x}$ wird hierin definiert:

$$\bar{x} = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \ldots + \alpha_n x_n, \tag{1f}$$

$\bar{x}$ stellt also das arithmetische Mittel aus den einzelnen vorhandenen Polymerisationsgraden x_λ mit den entsprechenden statistischen Gewichten α_λ dar. α_λ ergibt sich als der Anteil der Konzentration $\sum_{\lambda=1}^{n} c_{p\lambda}$ des Polymeren.

Als mittlere Konzentration $\bar{c}_p$ des Polymeren wird definiert:

$$\bar{c}_p = (c_{p_1})^{\alpha_1} \cdot (c_{p_2})^{\alpha_2} \cdot (c_{p_3})^{\alpha_3} \cdot \ldots. \cdot (c_{pn})^{\alpha_n}, \tag{1g}$$

also das geometrische Mittel aus allen $c_{p\lambda}$ mit den statistischen Gewichten α_λ.

Diese Definitionen besitzen einen physikalischen Sinn und gehen in den Grenzfällen stetig in die Größen über, aus denen sie abgeleitet sind. Denn für

$c_{p_2},\ c_{p_3},\ \ldots.,\ c_{pn} = 0$ wird $x = x_1$ und $c_p = c_{p_1}$,

da wegen

$$\lim_{\mu \to 0} (\mu^a \cdot \mu) = 1 \text{ in Gl. (1g)}$$

der 2. und alle weiteren Faktoren gleich 1 werden. Für

$$c_{p_1} = c_{p_2} = c_{p_3} = \ldots. c_{pn} \text{ wird } c_{p\lambda} = \bar{c}_p$$

und $\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + x_3 + \ldots. + x_n)$.

[50]) Das Gleichgewicht stellt sich in sehr kurzer Zeit ein. Mehrfache Versuche, bei Temperaturänderung die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Änderung der Absorption des Farbstoffs zu ermitteln, schlugen fehl, die Polymerisation bzw. Depolymerisation war nämlich bereits in der Zeit, die die Küvette zum Annehmen der veränderten Temperatur brauchte (ca. 5—10 Min.), beendet.

Es ist nun noch zu beweisen, daß unter bestimmten Annahmen die Behauptung berechtigt ist, daß

$$k_1 = k_2 = k_3 = \ldots = k_n = k$$

ist.

Wir gehen hierzu aus von der „chemischen Gleichung" $[n\,A] + [A] \leftrightarrows [(n+1)A]$, d. h. von der Bildung bzw. dem Zerfall eines Polymeren $[(n+1)A]$, das $(n+1)$ Einzelmoleküle polymer gebunden enthält, aus einem anderen Molekül $[n\,A]$, das nur n-Moleküle A polymer gebunden hat, und einem Einzelmolekül $[A]$. Die Bildungs- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit v_1 bzw. v_1' bei diesem Vorgang ist dann

$$v_1 = K_1 \cdot c_{[nA]} \cdot c_{[A]}$$
$$v_1' = K_1' \cdot c_{[(n+1)A]}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit v ist proportional der Stoßzahl und damit den Konzentrationen $c_{[nA]}$ und $c_{[A]}$ der Komponenten $[nA]$ und $[A]$. K_1 ist eine Konstante, die u. a. angibt, wieviel Stöße wirksam sind, d. h. welcher Teil von ihnen die Reaktion auslöst. Entsprechend ist K_1' ein Maß für die Tendenz des Polymeren $[(n+1)A]$, in $[nA]$ und $[A]$ zu zerfallen. Im Gleichgewicht erfolgen Bildung und Zerfall gleich rasch, v_1 ist also gleich v_1'

$$v_1 = K_1 c_{[nA]} \cdot c_{[A]} = v_1' = K_1' c_{[(n+1)A]}$$

$$\frac{K_1'}{K_1} = k_{n+1} = \frac{c_{[nA]} \cdot c_{[A]}}{c_{[(n+1)A]}}, \qquad (1k)$$

wo k_{n+1} die Gleichgewichtskonstante ist.

Für eine zweite Reaktion

$$[(n+1)A] + [A] \leftrightarrows [(n+2)A]$$

lautet die entsprechende Beziehung

$$v_2 = K_2 \cdot c_{[(n+1)A]} \cdot c_{[A]}$$
$$v_2' = K_2' \cdot c_{[(n+2)A]}$$

$$\frac{K_2'}{K_2} = k_{n+2} = \frac{c_{[(n+1)A]} \cdot c_{[A]}}{c_{[(n+2)A]}}.$$

Wir nehmen nun an, daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Einzelmolekül, welches an das Ende eines hochpolymeren anstößt, dort festgehalten wird, unabhängig von der Länge des hochpolymeren ist; ferner fordern wir, daß anderseits auch die Wahrscheinlichkeit, daß an einem Ende vom Hochpolymeren ein Einzelmolekül sich abspaltet, nicht von der Größe des hochpolymeren Moleküls abhängt. Diese Bedingungen sind bei einem Polymerisationsvorgang erfüllt, da die Festigkeit, mit der die Kettenglieder aneinander gebunden sind, meist nicht wesentlich von der Kettenlänge abhängt. Es ist außerdem noch zu berücksichtigen, daß die Stoßzahl nicht nur von der Konzentration, d. h. von der Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit abhängt, sondern auch noch dem Wirkungsquerschnitt und der Geschwindigkeit der Moleküle proportional ist. Wenn wir nun von einem Molekül $[nA]$ zu einem solchen $[(n+1)A]$ übergehen, so ändert sich der Wirkungsquerschnitt nicht, da für die Reaktion nur die Enden jeder Molekülkette von Bedeutung sind; die empfindliche Endgruppe aber ist für alle Polymeren einer Gattung gleich groß. Die mittlere Geschwindigkeit des Hochpolymeren ist aber bei gleicher Temperatur mit $\sqrt{\frac{1}{M}}$ (M = Molekulargewicht) abhängig vom Polymerisationsgrad. Wenn wir jedoch nur Moleküle mit großem n betrachten, so können wir deren Geschwindigkeit vernachlässigen gegen die viel größere der Einzelmoleküle $[A]$, da bei der Berechnung der Stoßzahl nur die Summe der mittleren Geschwindigkeiten der beiden Reaktionspartner eingeht und die große Geschwindigkeit des Einzelmoleküls in beiden Fällen gleich ist.

Unter diesen Voraussetzungen werden dann $K_1 = K_2$ und $K_1' = K_2'$ und damit nach Gl. (1k) und (1l) $k_{n+1} = k_{n+2}$, was zu beweisen war.

Außer der oben betrachteten Reaktion $[nA] + [A] \leftrightarrows [(n+1)A]$ werden auch noch andere Reaktionen zum Produkt $[(n+1)A]$ führen, nämlich

$$[(n-\lambda)A] + [(\lambda+1)] \rightleftarrows [(n+1)A]; \quad \lambda = 1 \text{ bis } (n-1). \qquad (1m)$$

Doch jede von diesen steht im Gleichgewicht, so daß sich in jedem Augenblick gleichviel Moleküle nach Gl. (1m) bilden wie nach ihr zerfallen. Wir können deshalb diese Reaktion außer acht lassen.

Wir haben so den Beweis erbracht, daß das MWG auch seine Gültigkeit behält, wenn es sich um die Überlagerung mehrerer Gleichgewichte handelt. Im folgenden ist der Einfachheit wegen der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{x}$ mit x bezeichnet und die mittlere Konzentration des Polymeren $\bar{c}_p$ mit c_p.

Bei den Chinolinfarbstoffen können wir den verschiedenen Polymerisationsstufen verschiedene Absorptionsbanden zuordnen, aus ihrer Höhe läßt sich die Konzentration der einzelnen Stufen ermitteln; sie ist proportional der Extinktion. Es kann dann nach Gl. (1) S. 59 der Polymerisationsgrad bestimmt werden. In der folgenden Berechnung bedeuten:

x = Polymerisationsgrad;
c_0 = eingewogene Konzentration;
c_a = Konzentration des mono- bzw. niedermolekularen Farbstoffs;

c_p = Konzentration des höhermolekularen Farbstoffs[51]);
K_a bzw. K_p = Extinktionskoeffizient der nieder- (bzw. höher-)polymeren Moleküle in der Lösung, bezogen auf c_0;
K_{aE} bzw. K_{pE} = Extinktionskoeffizient einer Lösung, in der aller Farbstoff in nieder- (bzw. höher-)polymerer Form vorliegt.

$$c_a = \frac{K_a}{K_{aE}} \cdot c_0 \quad [52]) \tag{3}$$

Aus Gl. (3) und Gl. (2) erhält man

$$x c_p = c_0 - c_a = c_0 \left(1 - \frac{K_a}{K_{aE}}\right). \tag{2a}$$

Gl. (2a) und (3) in Gl. (1a) eingesetzt, ergibt:

$$x \cdot \log \left(\frac{K_a}{K_{aE}} \cdot c_0\right) - \log \left[c_0 \left(1 - \frac{K_a}{K_{aE}}\right)\right] + \log x = C \tag{4}$$

und

$$x \cdot \xi - \eta + \log x + C$$
$$\eta = x \cdot \xi + \log x - C \tag{5}$$

wenn wir setzen:

$$\xi = \log \left(\frac{K_a}{K_{aE}} \cdot c_0\right) = \log c_a$$
$$\eta = \log \left[c_0 \cdot \left(1 - \frac{K_a}{K_{aE}}\right)\right] = \log x c_p$$

Durch partielle Differentiation von Gl. (5) erhält man:

$$d\eta = \frac{\partial (x \cdot \xi)}{\partial \xi} \cdot d\xi + \frac{\partial (x \cdot \xi)}{\partial x} dx + \frac{\partial \log x}{\partial x} dx$$
$$\frac{d\eta}{d\xi} = x + \left(\xi + \frac{1}{x}\right) \frac{dx}{d\xi}. \tag{6}$$

In 1. Näherung kann nun, wenn

$$\frac{dx}{d\xi} \langle\langle x \text{ und } x \rangle\rangle 1$$

$$K_p' = \frac{1}{x} K_p, \; K_{pE}' = \frac{1}{x} K_{pE}$$

(vgl. Anm. 51).

Es gibt:

$$c_0 = c_a + x c_p \tag{2}$$

und

$$x c_p = \frac{K_p'}{K_{pE}'} \cdot c_0 \quad [52])$$

$$c_a = c_0 - x c_p = c_0 \left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE}'}\right).$$

$$x \cdot \log \left[c_0 \left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE}'}\right)\right] - \log \left(c_0 \frac{K_p'}{K_{pE}'}\right) + \log x = C$$

$$x \cdot \Xi - H + \log x = C$$
$$H = x \cdot \Xi + \log x - C$$

$$\Xi = \log \left[c_0 \left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE}'}\right)\right] = \log c_a$$
$$H = \log \left(c_0 \cdot \frac{K_p'}{K_{pE}'}\right) = \log x c_p.$$

ist, gesetzt werden:

$$\frac{d\eta}{d\xi} \sim x \text{ und } \frac{dx}{d\xi} \sim \frac{d^2\eta}{d\xi^2}.$$

Aus Gl. (6) ergibt sich dann:

$$\frac{d\eta}{d\xi} = x + \left(\frac{1}{x} + \xi\right) \frac{d^2\eta}{d\xi^2}. \tag{7}$$

Da $\frac{1}{x}$ für große x ($x > 10$) klein gegen $|\xi|$ (für $c_0 = 10^{-2}$ ist $\xi = -2$) wird, kann es vernachlässigt werden. Wir erhalten dann als 1. Näherung:

$$x \sim \frac{d\eta}{d\xi} - \xi \frac{d^2\eta}{d\xi^2} \text{ bzw. } x \sim \frac{dH}{d\Xi} - \Xi \cdot \frac{d^2H}{d\Xi^2}. \tag{8}$$

Aus Gl. (8) erkennt man folgendes: Je größer die Krümmung $\frac{d^2\eta}{d\xi^2}$ der Kurve $\eta = f(\xi)$ ist, desto größer muß x werden (ξ hat einen negativen Wert). Im Grenzfall der Kristallisation, wo die Funktion $\eta = f(\xi)$ einen Knickpunkt zeigt, wird die Krümmung und damit auch der Polymerisationsgrad x unendlich groß.

[51]) c_p ist in der üblichen Weise definiert als $\frac{\text{Zahl der Höherpolymeren}}{\text{Loschmidt'sche Zahl}}$ im Liter. c_p läßt sich experimentell nicht direkt bestimmen, sondern nur $x \cdot c_p$, denn für den Fall, daß alle Moleküle in polymerer Form vorliegen (vgl. S. 64), ist $x \cdot c_p = c_0$, entsprechend läßt sich auch nicht $K_p = \overline{c_p \cdot d}$ experimentell ermitteln, sondern nur $\frac{1}{x} \cdot K_p = \overline{x c_p \cdot d}$. Dieser Wert von $\frac{1}{x} K_p$ ist außerdem sinnvoller, da jedes neu ins polymere Teilchen eingebaute Molekül einen gewissen Beitrag zur Absorptionshöhe beiträgt, entsprechend findet z. B. R. Kuhn (Z. physik. Chem. Abt. B **29**, 371 u. 384, 1935), daß bei Polymeren die Absorptionshöhe proportional der Zahl der Kettenglieder wächst. Es wird deshalb im folgenden $\frac{1}{x} \cdot K_p = K_p'$ angegeben, das den Beitrag eines einzelnen Moleküls im Hochpolymeren zur Absorption in der schmalen Bande angibt.

[52]) Die linksseitig angegebenen Gleichungen gelten für den Fall, daß der Polymerisationsgrad aus der Abnahme des mono- bzw. niedermolekularen Bandes bestimmt werden soll, die rechts stehenden Gleichungen dagegen, wenn die Berechnung aus der Zunahme des höherpolymeren Bandes erfolgt.

Trägt man η (bzw. $\log(xc_p)$ als Funktion von ξ (bzw. $\log c_a$) auf, so erhält man durch zweimaliges graphisches Differenzieren und Addition der erhaltenen Kurven entsprechend Gl. (8) x in Abhängigkeit von ξ und damit auch von c_p bzw. c_0. Wenn nun nicht

$$x \gg \left|\left(\xi + \frac{1}{x}\right)\frac{dx}{d\xi}\right|$$

ist, so ist diese 1. Näherung noch sehr ungenau. Die gefundenen Werte für $x = f(\xi)$ müssen dann in den Ausdruck

$$\left(\xi + \frac{1}{x}\right) \cdot \frac{dx}{d\xi}$$

in (Gl. 6) eingesetzt werden und dann entsprechend weitere Annäherungen für $x = f(\xi)$ gefunden werden.

In Fig. 32a ist η als Funktion von ξ für die 1. Polymerisationsstufe von Pinazyanolchlorid und von ψ-Isozyanindiäthylchlorid aufgetragen, berechnet aus der Abnahme des Absorptionsbandes, das der monomeren Form zugehört. Die Werte für K_a sind den Fig. 1 Kolloid-Z. **82**, 2 (1938) und 13a entnommen.

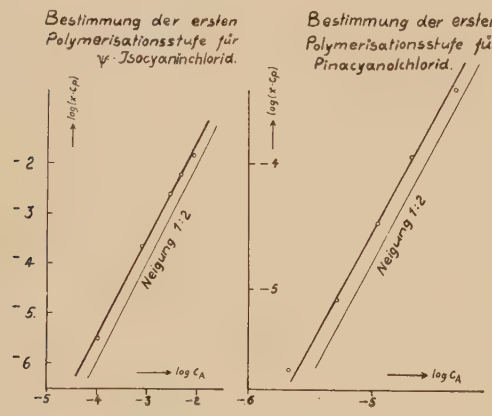


Fig. 32a

$$K_{aE} = 65000\left[\frac{1}{\text{cm Mol/Lit.}}\right]$$

ist bei ψ-Isozyanin schon bei 10 mikromolarer Lösung erreicht. Bei Pinazyanol kann K_{aE} jedoch nicht direkt gemessen werden, da die verdünnten wässerigen Lösungen sich zu rasch zersetzen. Es wurde deshalb hier für K_{aE} der Extinktionskoeffizient 190000 $\frac{1}{[\text{cm Mol/Liter}]}$ von verdünnter alkoholischer Lösung eingesetzt, da dort aller Farbstoff monomolekular vorliegt und anderseits das Lösungsmittel, wenn es den Farbstoff nicht verändert, auf die Höhe der Absorptionsbanden keinen wesentlichen Einfluß ausübt[53]).

Fig. 32a zeigt, daß für beide Farbstoffe die Funktionen $\eta = f(\zeta)$ in guter Annäherung[54]) Gerade ergeben, d. h. also, daß nach Gl. (5) x konstant ist und seinem Betrage nach gleich dem Anstieg dieser Geraden. Es ist in beiden Fällen $x \sim 2$, d. h. also, daß sich in der 1. Polymerisationsstufe Doppelmoleküle bilden.

Es wurde versucht, auf dem gleichen Weg auch für die 2. Stufe den Polymerisationsgrad x zu bestimmen. Es war hierbei zu erwarten, daß x sich mit der Konzentration ändern würde. x mußte sich dann jeweils als Anstieg der Tangente an die Kurve $\eta = f(\xi)$ ergeben und die Änderung von x mit der Konzentration aus ihrer Krümmung $\frac{d^2\eta}{d\xi^2}$. Für ψ-Isozyanin war es zwar möglich, durch Extrapolation aus einer Temperaturabhängigkeitsmessung der Absorption einen Näherungswert für K_{pE}' zu 430000 $\frac{1}{[\text{cm Mol/Liter}]}$ zu ermitteln; die Abhängigkeit von K_p von der Konzentration c_0 ließ sich jedoch nicht messen, da die Bestimmung der Schichtdicken von einigen μ zu große Fehler verursachte. Neue ver-

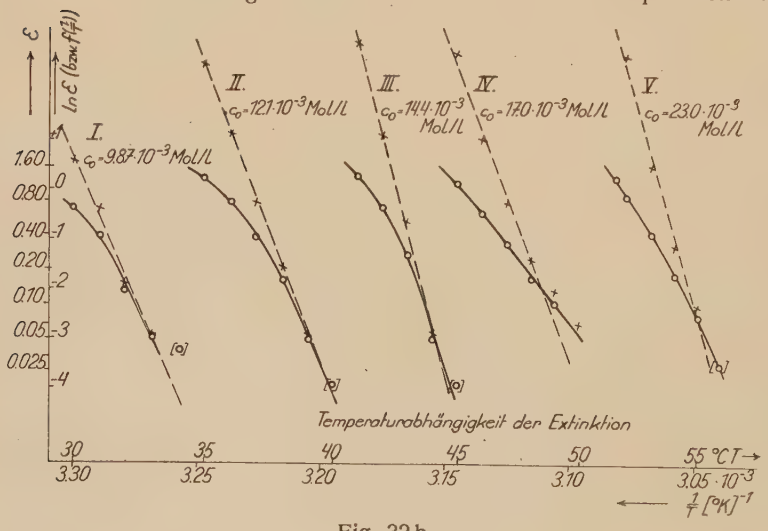

I. c₀=9.87·10⁻³ Mol/l
II. c₀=12.1·10⁻³ Mol/l
III. c₀=14.4·10⁻³ Mol/l
IV. c₀=17.0·10⁻³ Mol/l
V. c₀=23.0·10⁻³ Mol/l
Temperaturabhängigkeit der Extinktion
30 35 40 45 50 55 °C T→
3.30 3.25 3.20 3.15 3.10 3.05 · 10⁻³
1/T [°K]⁻¹

Fig. 32b

[53]) Vgl. z. B. ψ-Isozyanindiäthylchlorid in alkoholischer und verdünnter wässeriger Lösung (Fig. 16 und 18).

[54]) Die Abweichung einzelner Meßpunkte erklärt sich nach Vorzeichen und Größe aus der Überlagerung durch Nachbarbanden und durch Zersetzung bei der Bestimmung von K_a.

feinerte Verfahren zur Herstellung reproduzierbarer Schichtdicken machen es aber wahrscheinlich, daß auf diesem Wege der Polymerisationsgrad noch ermittelt werden kann. Eine grobe Überschlagsrechnung ergibt nach diesem Verfahren aus den bisher gemessenen Werten, daß sich mehr als 5 Doppelmoleküle zum Hochpolymeren vereinen. Der gleiche Wert gilt für Pinazyanol, wenn x nach Herausschälen der Bande bei 19600 cm^{-1} aus dieser bestimmt wird, bei einem geschätzten Wert von 200000 $\frac{1}{[\text{cm Mol/Liter}]}$ für $K_{pE'}$.

Um einen genauen Wert für den Polymerisationsgrad x der hochpolymeren Form von ψ-Isozyanin zu erhalten, wurde versucht, ihn aus der Temperaturabhängigkeit des schmalen Bandes zu bestimmen. Hier konnte eine Meßreihe mit nur einer Küvettenfüllung und bei größeren Schichtdicken vorgenommen werden. Der Fehler in der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten, der durch die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Schichtdicken verursacht wurde, ging daher nicht wesentlich in die Berechnung von x ein. Diese erfolgte in Anlehnung an ein von L. Kandler[55]) angegebenes Verfahren, es wurde jedoch ergänzt und zum Teil abgeändert. Ausgegangen wird von der Annahme, daß sich der Polymerisationsgrad x in einem kleinen Temperaturintervall, in dem die Polymerisation gerade auftritt, nicht ändert.

Durch Integration der van t'Hoff'schen Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{R \cdot T^2} \tag{1}$$

und Vereinigung mit dem Massenwirkungsgesetz

$$k = \frac{c_a^x}{c_p} \tag{2}$$

erhält man

$$\ln k = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + C = x \cdot \ln c_a - \ln c_p. \tag{3}$$

Es bedeuten hierin:

k Gleichgewichtskonstante,
Q Wärmetönung,
R allgemeine Gaskonstante,
T absolute Temperatur,
C Integrationskonstante,
x Polymerisationsgrad,
c_a Konzentration der unpolymerisierten Farbst.,
c_p Konzentration der polymerisierten Farbstoffe,
c_0 eingewogene Konzentrationen.

Durch Bestimmung von c_a und c_p bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 und Bilden der Differenz läßt sich die Integrationskonstante C eliminieren.

$$-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = x(\ln c_{a_1} - \ln c_{a_2}) - (\ln c_{p_1} - \ln c_{p_2})$$

$$= x \ln \frac{c_{a_1}}{c_{a_2}} - \ln \frac{c_{p_1}}{c_{p_2}}. \tag{3a}$$

Nach S. 61, Gl. (2) und (3) ist ferner

$$x \cdot c_p = \frac{K_p'}{K_{pE'}} \cdot c_0 \tag{4}$$

und

$$c_0 = c_a + x c_p. \tag{5}$$

Wählen wir jetzt T_1 und T_2 so, daß $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{c_{01}}{c_{02}}$ wird, und arbeiten mit gleichen Schichtdicken $d_1 = d_2$, so daß

$$\frac{c_{p_1}}{c_{p_2}} = \frac{\frac{K_{p_1}'}{K_{pE'}} \cdot c_{01}}{\frac{K_{p_2}'}{K_{pE'}} \cdot c_{02}} = \frac{\frac{\varepsilon_1}{c_{01} \cdot d_1} \cdot c_{01}}{\frac{\varepsilon_2}{c_{02} \cdot d_2} \cdot c_{02}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

ist, dann wird auch

$$\frac{c_{a_1}}{c_{a_2}} = \frac{c_{01} - x c_{p_1}}{c_{02} - x c_{p_1}} = \frac{\left(1 - x \frac{c_{p_1}}{c_{01}}\right) \cdot c_{01}}{\left(1 - x \frac{c_{p_2}}{c_{02}}\right) \cdot c_{02}} = \frac{c_{01}}{c_{02}},$$

es folgt also:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{c_{01}}{c_{02}} = \frac{c_{a_1}}{c_{a_2}} = \frac{c_{p_1}}{c_{p_2}}. \tag{6}$$

Aus Gl. (3a) wird dann

$$-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = x \ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - \ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \left(\ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)(x - 1)$$

$$x = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \frac{1}{\ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} + 1.$$

$$x = \frac{\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}{\ln \varepsilon_2 - \ln \varepsilon_2} + 1, \text{ für } \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{c_{01}}{c_{02}} \text{ und } d_1 = d_2. \tag{7}$$

Nach Gl. (7) läßt sich x berechnen, wenn $\frac{Q}{R}$ bekannt ist. $\frac{Q}{R}$ kann aus Gl. (3) berechnet werden,

$$\ln c_p - x \ln (c_0 - x c_p) = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} - C. \tag{3}$$

Nach Gl. (4) ist c_p proportional dem Extinktionskoeffizienten K_p', also auch der Extinktion ε, wenn bei derselben Konzentration und Schichtdicke gearbeitet wird, also

$$\ln (b \cdot \varepsilon) - x \cdot \ln \left[c_0 \left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE'}}\right)\right] = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} - C \tag{8}$$

$$\ln \varepsilon - x \ln (1 - b' \varepsilon) = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} - \ln b + x \ln c_0 - C \tag{8a}$$

$$\ln \varepsilon - x \ln (1 - b' \varepsilon) = \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + C', \tag{8b}$$

[55]) L. Kandler, Diss. T. H. (München 1937).

b, b' und C' sind Konstanten. Ist nun $b' \varepsilon = \frac{K_p'}{K_{pE'}}$ klein, d. h. es ist nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle zum Polymerisat zusammengetreten, so geht das 2. Glied in Gl. (8b) gegen Null und kann vernachlässigt werden, wir erhalten dann:

$$\ln \varepsilon \sim \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + C' \text{ (für kleine } \varepsilon\text{)}.$$

Tragen wir $\ln \varepsilon$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ graphisch auf, so erhalten wir für kleine ε in 1. Näherung eine Gerade, deren Anstieg $\frac{Q}{R}$ ergibt. Mit diesem Ergebnis können wir aus Gl. (7) den Polymerisationsgrad x bestimmen. Diesen 1. Näherungswert von x setzen wir in Gl. (8) ein und tragen als Ordinate $f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \varepsilon - x \ln \left(1 - \frac{K_p'}{K_{pE'}}\right)$ und als Abszisse $\frac{1}{T}$ graphisch auf. Die erhaltene Kurve wird ungefähr eine Gerade ergeben, deren Anstieg $\frac{Q}{R}$ in 2. Näherung ergibt. Hiermit läßt sich dann ein 2. Näherungswert von x berechnen, der hinreichende Genauigkeit hat.

Die Berechnung des Polymerisationsgrades nach diesem Verfahren wurde mit Meßergebnissen von L. Kandler[56]) ausgeführt. Es war bei einer Schichtdicke von 50 μ die Abhängigkeit der Extinktion ε von der Temperatur für folgende 5 Konzentrationen gemessen worden:

I. $c_0 = 9{,}87 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter,
II. $c_0 = 12{,}1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter,
III. $c_0 = 14{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter,
IV. $c_0 = 17{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter,
V. $c_0 = 23{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter.

Hieraus waren die ausgezogenen Kurven der Fig. 32b gewonnen worden, die $\ln \varepsilon$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ darstellen. Den eingeklammerten Punkten, für die $\ln \varepsilon < -3$ ist, darf kein großes Gewicht gegeben werden. Sie entsprechen Extinktionswerten $\varepsilon < 0{,}05$, für die die relative Meßgenauigkeit sehr gering ist. Zur Berechnung von x wurden aus den Kurven für zwei verschiedene c_0 die zu $\ln \varepsilon$ gehörigen Werte von $\frac{1}{T}$ entnommen. Nach willkürlicher Wahl von ε_1 war ε_2 durch die Bedingung der Gl. (6)

$$\ln \varepsilon_2 = \ln \varepsilon_1 + (\ln c_{01} - \ln c_{02})$$

bestimmt. Es ergab sich dann

1. für $\ln \varepsilon_1 = -2{,}30$ bzw. $\varepsilon_1 = 0{,}10$

aus Kurve I und II: $x = 3{,}03 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$
aus Kurve II und III: $x = 3{,}00 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$
aus Kurve III und IV: $x = 3{,}00 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$
aus Kurve IV und V: $x = 1{,}72 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$

im Mittel: $x = 2{,}68 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$

2. für $\ln \varepsilon_1 = -0{,}5$ bzw. $\varepsilon_1 = 0{,}60$

aus Kurve I und II: $x = 2{,}44 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$
aus Kurve II und III: $x = 2{,}58 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$
aus Kurve III und IV: $x = 2{,}12 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$
aus Kurve IV und V: $x = 1{,}79 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$

im Mittel: $x = 2{,}23 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1$

Die Ergebnisse weichen also je nach der Wahl von ε_1 um etwa 20 Proz. voneinander ab. Im folgenden wurde das Mittel aus beiden Werten verwendet, also

$$x = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{Q}{R} + 1, \qquad (7a)$$

da nicht zu entscheiden war, welche Berechnungsart die genaueren Ergebnisse lieferte. Die Meßgenauigkeit von $\varepsilon_1 = 0{,}60$ ist zwar größer, dagegen hat der kleine Wert von $\varepsilon_1 \doteq 0{,}10$ den

[56]) L. Kandler, Unveröffentlichte Arbeiten.

Vorteil, daß für ihn die Annahme der Konstanz von x wohl mehr Berechtigung besitzt.

Zur Ermittlung von $\frac{Q}{R}$ wurde für kleine ε der Anstieg der Kurven bestimmt. Es ergab sich

aus I:	$\frac{Q}{R} = 0{,}9 \cdot 10^5$	aus IV:	$\frac{Q}{R} = 0{,}7 \cdot 10^5$
II:	$\frac{Q}{R} = 1{,}2 \cdot 10^5$	V:	$\frac{Q}{R} = 1{,}1 \cdot 10^5$
III:	$\frac{Q}{R} = 1{,}7_5 \cdot 10^5$	im Mittel:	$\frac{Q}{R} = 1{,}13 \cdot 10^5$

Mit diesem Ergebnis erhält man als 1. Näherung für den Polymerisationsgrad nach Gl. (7a):

$$x = 2{,}5 \cdot 10^4 \cdot 1{,}1_3 \cdot 10^5 + 1 = 29{,}3,$$
$$x \sim 30.$$

Dieser Wert wurde in Gl. (8) eingesetzt, und so erhielten wir entsprechend den Überlegungen auf S. 61/62 die in Fig. 32 mit Kreuzen bezeichneten Punkte, durch die sich in recht guter Näherung Gerade ziehen lassen mit dem Anstieg

I:	$\frac{Q}{R} = 1{,}1_5 \cdot 10^5$	IV:	$\frac{Q}{R} = 1{,}3 \cdot 10^5$
II:	$\frac{Q}{R} = 1{,}3 \cdot 10^5$	V:	$\frac{Q}{R} = 1{,}8 \cdot 10^5$
III:	$\frac{Q}{R} = 1{,}9 \cdot 10^5$	Mittel:	$\frac{Q}{R} = 1{,}5 \cdot 10^5$

Für x ergibt sich also als 2. Näherung aus Gl. (7a)

$$x = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}5 \cdot 10^5 + 1 = 38{,}5.$$

Bei wässerigen Lösungen von ψ-Isozyanindiäthylchlorid, bei denen etwa 0,5 bis 3 Proz. der Farbstoffmoleküle zu Polymerisaten zusammengetreten sind, ist demnach der Polymerisationsgrad ungefähr gleich 40. Dieser Wert stellt nur eine rohe Näherung dar und kann Fehler bis zu 50 Proz. enthalten, wie die Abweichungen der Ergebnisse aus verschiedenen Meßreihen voneinander in der oben durchgeführten Rechnung zeigen. Die im Anfang dieser Betrachtung gemachte Annahme, daß x in gewissen Bezirken konstant ist, scheint berechtigt zu sein. Dies zeigt die Tatsache, daß die mit Kreuzen bezeichneten Punkte der Fig. 32 auf Geraden liegen, daß sich also Experimente und Theorie bestätigen. Dies gilt wenigstens für die Konzentrationen I bis III, für IV und V ist x anscheinend kleiner als 40, dieser Umstand läßt sich aus den hier verwendeten höheren Temperaturen erklären.

Um ein Maß für die Kräfte zu erhalten, die die Moleküle im Polymerisat aneinanderketten, ist es noch von Interesse, die Wärmetönung Q zu kennen, die bei der Polymerisation auftritt. Es hatte sich für den Wert

$$\frac{Q}{R} = 150\,000 \text{ ergeben, } R = 1{,}986 \sim 2 \text{ cal.}$$

Also ist $Q = 300\,K$ cal.

Pro Anlagerung eines Moleküls zum Hochpolymeren tritt demnach beim ψ-Isozyanindiäthylchlorid eine Wärmetönung von

$$\frac{Q}{x} = +7{,}5\,K \text{ cal}$$

auf.

Für die erste Polymerisationsstufe, bei der sich 2 Moleküle zusammenlagern, also $x = 2$ ist, ergibt sich nach Gl. (3a) mit den Meßergebnissen der Fig. 9 und 14—15, ferner Fig. 3, 4, 5 Kolloid-Z. **82**, 3—4 (1938) als Wärmetönung für die Bildung von Doppelmolekülen für ψ-Isozyanin $\sim 5{,}9$ K cal, für Pinazyanol $\sim 7{,}3$ K cal. Auch diese Zahlen haben nur die Bedeutung grober Näherungen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 50 Proz. Da es sich bei beiden Polymerisationsvorgängen um exotherme Reaktionen handelt, sind die Wärmetönungen positiv.

Zum Schluß soll noch die Form der Absorptionskurven für das schmale „polymere Band" betrachtet werden. Zu ihrer Beschreibung ist es üblich, die Halb-, Viertel- usw. -wertsbreiten anzugeben. Unter Halbwertsbreite usw. wird in dieser Arbeit die Differenz $\Delta\nu$ der beiden Wellenzahlen verstanden, für die der Extinktionskoeffizient auf die Hälfte des Wertes absinkt, den er im Absorptionsmaximum besitzt, für die also $\frac{K_{(\nu)}}{K_{(\nu\,max)}} = \frac{1}{2}$ ist, andere Autoren[57]) dagegen definieren die Halbwertsbreite als die Differenz der Wellenzahlen, für die die absorbierte Lichtintensität $J_A(\nu)$ halb so groß ist wie die entsprechende im Maximum $J_A(\nu_0)$, für die also $\frac{J_A(\nu)}{J_A(\nu_0)} = \frac{1}{2}$ ist. Diese Definition hat den Nachteil, daß die Halbwertsbreite wegen $J_A = J_0 - J = J_0\,(1 - e^{\varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d})$ von der Dicke d der durchstrahlten Schicht abhängt (J_0 sei die eingestrahlte, J die durchgelassene Lichtintensität). Nach unserer Definition fällt wegen $K = -\log \frac{J}{J_0} = \varepsilon\,(\nu) \cdot c \cdot d$ bei der Bildung des

[57]) Zum Beispiel H. Kuhn, Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 9, 228, und P. Schulz, Physik. Z. **39**, 412 (1938).

Quotienten $\frac{K}{K_{max}}$ die Schichtdicke aus der Rechnung heraus, d. h. also, daß die Halbwertsbreite von der Schichtdicke unabhängig ist. Es ist aber für kleine Schichtdicken und damit geringe Absorptionen (d. h. $J_A \ll J_0$) die absorbierte Lichtintensität J_A proportional dem Extinktionskoeffizienten K, denn es ist

$$J_A = J_0 \left(1 - \frac{J}{J_0}\right)$$

$$-\frac{J_A}{J_0} = -\left(1 - \frac{J}{J_0}\right) \sim \ln\left[1 - \left(1 - \frac{J}{J_0}\right)\right] = \ln \frac{J}{J_0}.$$

Da $J_A \ll J_0$ ist, wird $\left(1 - \frac{J}{J_0}\right) \ll 1$ und für $x \ll 1$ gilt:

$$\ln (1 - x) \sim -x,$$

also ist:

$$J_A \sim C \cdot \left(-\log \frac{J}{J_0}\right) = C \cdot K, \text{ für } J_A \ll J_0. \quad (1)$$

Da nun $\frac{J_A}{J_{A\,max}} \sim \frac{K}{K_{max}}$ ist, wird im Fall geringer Absorption die Halbwertsbreite nach beiden Definitionen gleich. Während es aber bei der anderen Definition wegen der Abhängigkeit der Kurvenform von der Schichtdicke bzw. von J_A nur bei geringen Absorptionen Sinn hat, von der Halbwertsbreite eines Bandes zu sprechen, gelten bei unserer Definition Aussagen über die Form der Kurve bis zu beliebig hohen Extinktionen.

Fig. 33 zeigt das polymere Band für ψ-Isozyanindiäthylchlorid bei drei verschiedenen Konzentrationen[58]). Alle drei Kurven haben die gleiche unsymmetrische Form und sind nach kurzen Wellen zu verbreitert. Die Schwankung der Halbwertsbreite von 119 bis 140 cm^{-1} liegt an der Grenze der Meßfehler. Doch macht ein Vergleich mit anderen Beobachtungen wahrscheinlich, daß die Halbwertsbreite bei Steigerung der Konzentration tatsächlich um etwa 20—30 cm^{-1} wächst. Die geringe Schwankung von $\pm$ 7 cm^{-1} (entspr. $\sim$ 2,5 Å) in der Lage der Maxima liegt innerhalb der Meßfehler. Bei den substituierten Farbstoffen verschiebt sich das Band beträchtlich, wie bereits in Tabelle III angegeben ist, dabei tritt zugleich eine Vergrößerung der Halbwertsbreite und auch der Unsymmetrie auf, wie aus Fig. 34[59]) zu entnehmen ist.

In Tabelle IV sind in den Spalten 7 bis 12 die aus Fig. 33 und 34 entnommenen Zahlen für die $^3/_4$-, $^1/_2$-, $^1/_4$ . . .-Wertsbreite in cm^{-1} angegeben. Für Spalte 13 bis 18 ist die Halbwertsbreite gleich 100 gesetzt und die Werte der Spalten 7 bis 12 sind hierauf bezogen. Für jede Farbstofflösung ist in der obersten Zeile die gesamte Breite $\nu_2 - \nu_1$ (vgl. Fig. 33) der Kurve an der entsprechenden Stelle angegeben, in der zweiten Zeile der langwellige Teil $\nu_0 - \nu_1$, in der dritten der kurzwellige Teil $\nu_2 - \nu_0$. Es zeigt sich, daß die Werte $\nu_2 - \nu_1$ aus den Spalten 11 bis 16 für alle Farbstoffe in guter Näherung gleich sind. Sie entsprechen einer Intensitätsverteilung, wie sie P. Schulz[60]) für die Eigendruckverbreiterung von Spektrallinien von Atomen fordert.

Schulz geht davon aus, daß ein angeregtes Atom als schwingender Dipol durch Resonanz Energie an gleichartige Nachbarmoleküle abgibt. Dadurch wird seine Schwingung gedämpft, so daß seine Energie E nach der Gleichung

$$E = E \cdot e^{-\mu t} \quad (2)$$

abnimmt.

Dadurch wird die Amplitude $x(t)$ der Schwingung mit der Eigenfrequenz $c \cdot \nu_0$, die proportional der Wurzel der Energie ist,

$$x(t) = A \cdot e^{-\frac{\mu}{2} \cdot t} \cdot e^{i 2\pi c \cdot \nu_0 \cdot t} \quad (3)$$

c_0 = Lichtgeschwindigkeit; ν [cm^{-1}] = Wellenzahl; $\nu \cdot c$ [sec^{-1}] = Frequenz.

Die Fourier-Zerlegung dieser Funktion führt zu der Intensitätsverteilung

$$J(\nu) = \frac{C}{4\pi^2 \cdot c^2 \cdot (\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\mu}{2}\right)^2}. \quad (4)$$

Diese zunächst für die Breite von Spektrallinien in Emission abgeleitete Funktion gilt auch für Absorptionslinien, allerdings mit der Einschränkung, daß die absorbierende Schicht so dünn sein muß, daß in ihr die spektrale Energieverteilung, die auf die einzelnen Moleküle auftrifft, überall gleich ist. Um uns von dieser Ein-

[58]) Die Kurven stellen den tatsächlichen Verlauf der „polymeren Absorption" dar nach Abzug der Extinktion der Nachbarbanden und der an der Küvette adsorbierten Schicht; diese wurde unter Vernachlässigung der geringen Temperaturabhängigkeit der Adsorption und der monomeren Banden gemessen bei einer Temperatur, bei der das polymere Band gerade verschwunden war.

[59]) Hier ist die Absorptionskurve von Mononaphto-ψ-Isozyanin entsprechend Fußnote S. 61 korrigiert, die der anderen Farbstoffe jedoch sind es nicht.

[60]) P. Schulz, Physik. Z. **39**, 412 (1938).

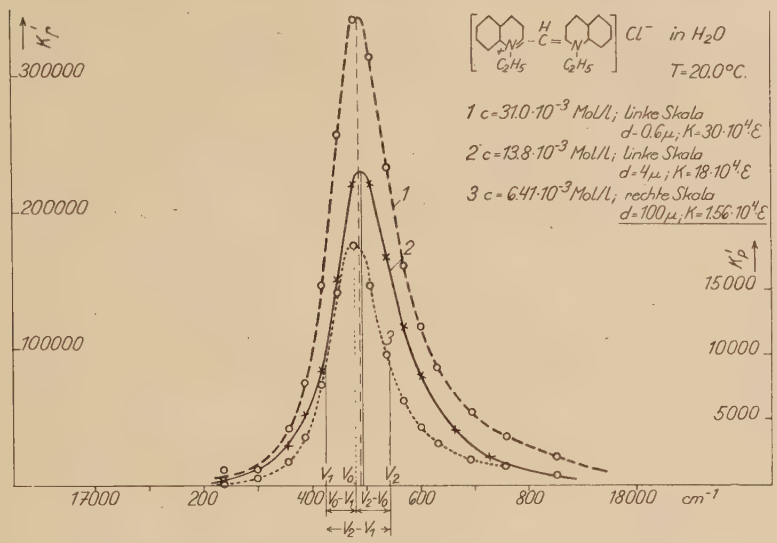


Fig. 33

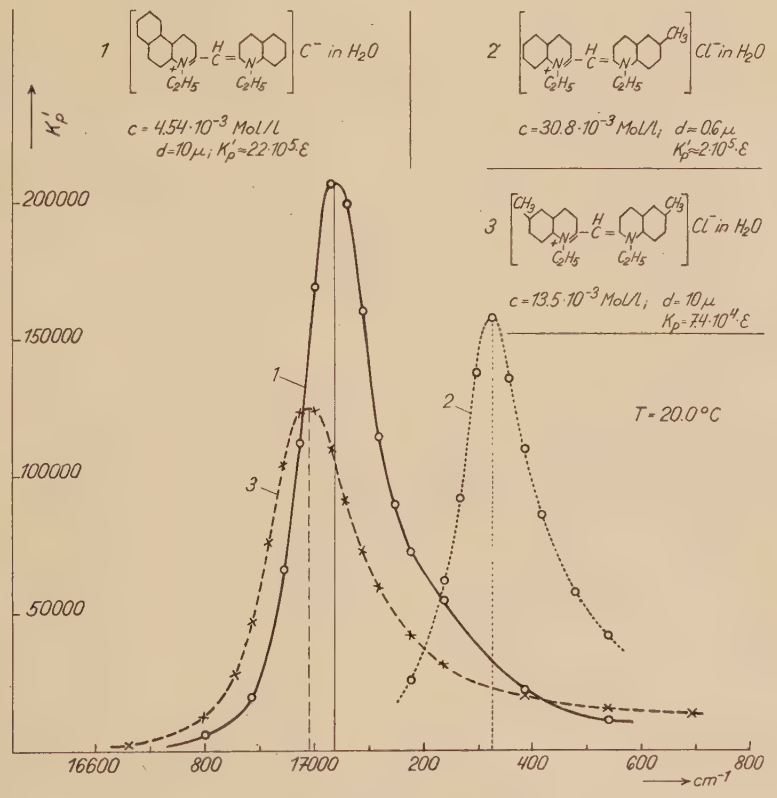


Fig. 34

schränkung zu befreien, setzen wir nach Gl. (1) J proportional K, da K unabhängig von der Schichtdicke ist, und erhalten

$$K(\nu) = \frac{C'}{4\pi^2 \cdot c^2 \cdot (\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\mu}{2}\right)^2}. \qquad (5)$$

Tabelle IV. Form der Absorptions-

1	Konz. c_0 [Mol/Ltr.] 2	Schicht-dicke 3	νmax [cm^{-1}] 4	εmax 5	6	Wertsbreite $^1/_2$ 7	$^1/_2$ 8	$^1/_4$ 9
Theoretischer Wert nach Gl. (6): $2(\nu - \nu_0) = 100\sqrt{\frac{K(\nu_0)}{K(\nu)} - 1}$								
I. Polymere Banden:								
ψ-Isozyanin	$31{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,6 μ	17487	1,14	$\nu_2 - \nu_1$	83	140	237
					$\nu_0 - \nu_1$	41	64	94
					$\nu_2 - \nu_0$	42	74	143
ψ-Isozyanin	$13{,}8 \cdot 10^{-3}$	4 μ	17492	1,35	$\nu_2 - \nu_1$	78	138	237
					$\nu_0 - \nu_1$	35	58,5	98
					$\nu_2 - \nu_0$	43	79,5	139
ψ-Isozyanin	$6{,}75 \cdot 10^{-3}$	100 μ	17480	1,19	$\nu_2 - \nu_1$	71	119	203
					$\nu_0 - \nu_1$	35	55	84
					$\nu_2 - \nu_0$	36	64	119
Mononaphto-ψ-Isozyan.	$4{,}54 \cdot 10^{-3}$	10 μ	17038	0,99	$\nu_2 - \nu_1$	97	158	267
					$\nu_0 - \nu_1$	43	68	97
					$\nu_2 - \nu_0$	54	90	170
Ditolu-ψ-Isozyanin . . .	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	10 μ	16990	1,68	$\nu_2 - \nu_1$	120	206	370
					$\nu_0 - \nu_1$	55	85	125
					$\nu_2 - \nu_0$	65	121	245
II. Normale Banden, in Äthanol								
ψ-Isozyanin	$6 \cdot 10^{-5}$		19070		$\nu_2 - \nu_1$	716	1152	1708
			20470		$\nu_2 - \nu_1$	736	1140	1524
Pinazyanol	$6 \cdot 10^{-5}$		16550		$\nu_2 - \nu_1$	512	848	1208
	u. $6 \cdot 10^{-6}$		17780		$\nu_2 - \nu_1$	576	935	1308
			18900		$\nu_2 - \nu_1$	704,5	992	1316

Aus Gl. (5) ist ersichtlich, daß μ gleich der Halbwertsbreite mal $2\pi c$ ist, denn für

$$\frac{\mu}{2} = 2\pi c(\nu - \nu_0)$$

sinkt $K(\nu)$ auf die Hälfte seines Maximalwertes. Setzen wir $\mu = 100 \cdot 2\pi \cdot c$, wählen also ein willkürliches Maßsystem, in dem die Halbwertsbreite in Wellenzahlen gleich 100 wird, so können wir aus der Beziehung

$$\frac{K(\nu)}{K(\nu_0)} = \frac{100^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + 100^2}$$

$$2 \cdot (\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{K(\nu_0)}{K(\nu)} - 1},$$

die $^3/_4$-, $^1/_4$-, $^1/_8$-, . . .-Wertsbreite $2(\nu - \nu_0)$ ermitteln. Die so berechneten Werte sind in Tabelle IV in der obersten Zeile angegeben. Sie sind charakteristisch für Kurven, die dadurch entstehen, daß eine Schwingung einer bestimmten Frequenz durch Resonanz Energie abgibt und sich so in ein Frequenzband auflöst, das um so breiter ist, je größer die Dämpfung ist. Aus Gl. (2) ergibt sich nämlich, daß μ die Dämpfungskonstante, das heißt der reziproke Wert der Verweilzeit oder mittleren Lebensdauer τ des angeregten Zustandes ist, in der die Energie auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes gesunken ist. Anderseits ist aber μ nach Gl. (5) auch gleich der $2\pi c$-fachen Halbwertsbreite in cm^{-1}. Aus dieser Beziehung läßt sich τ ermitteln.

$$\tau = \frac{1}{\mu} = \frac{1}{2\pi c \cdot 2(\nu - \nu_0)} = 3{,}8 \cdot 10^{-14}\ \text{sec}\ ^{61})$$

für eine Halbwertsbreite von $2(\nu - \nu_0) = 140$ cm^{-1}. Anderseits ist die Dauer einer Lichtschwingung im Maximum des schmalen Bandes von ψ-Isozyanin bei 17460 cm^{-1} $\frac{1}{\nu c} = 1{,}9 \cdot 10^{-15}$, das bedeutet also, wenn wir bei der klassischen Vorstellung bleiben wollen, daß die Kopplung im hochpolymeren Molekül so stark ist, daß bereits

[61]) Die sonst bekannten Verweilzeiten bei Atomen sind von der Größenordnung 10^{-8} sec, also etwa $2 \cdot 10^5$ mal länger.

kurven von Chinolinfarbstoffen.

in cm^{-1}			Wertsbreite, bezogen auf Halbwertsbreite = 100					
$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^3/_4$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$
10	11	12	13	14	15	16	17	18
			58	100	173	264	387	556 $^1/_{64}$: 794
371	529	—	59,5	100	169,5	265	378	—
129	169	—	64	100	147	201,5	264	—
242	360	—	55	100	188	318,5	473	—
340	[457	—	56,5	100	172	266,5	[331	—
136	181]	—	60	100	167,5	232,5	309,5]	—
204	276	—	54	100	175	256,5	348	—
308	468	683*)	59,5	100	170,5	259	393	574*)
116	149		64	100	153	211	271	
192	319		56	100	186	300	498	
458	626	—	61,5	100	169	290	396	—
137	178	—	63	100	143	202	262	—
321	448	—	60	100	189	357	498	—
[696	—	—	58	100	180	[338	—	—
175	—	—	65	100	147	206]	—	—
521]	—	—	54	100	202	415	—	—
2192	2564	2996	62,2	100	148,2	190,2	222,8	260,0
1868	2118	[2360]	64,6	100	133,8	163,9	185,8	[207,1]
1491	1748	1988	60,3	100	142,2	175,8	205,9	234,1
	$^1/_{64}$: 2207						$^1/_{64}$: 260,0	
1580	1808	1985	61,6	100	139,8	169,0	193,2	212,3
1642	—	—	71,0	100	132,7	165,7	—	—

*) aus Messung mit $d = 200\,\mu$ berechnet.

nach 20 Schwingungen des Elektrons seine Energie auf $\frac{1}{e}$ gesunken ist.

Die durchaus befriedigende Übereinstimmung der experimentell gefundenen $^3/_4$-, $^1/_4$-, $^1/_8$-, ...-Wertsbreite mit der theoretisch geforderten (Tabelle IV) bestätigt die bereits durch die Untersuchungen an Farbstoffgemischen erworbene Erkenntnis, daß eine außergewöhnlich starke Kopplung der Elektronen der im Hochpolymeren eingebauten Einzelmoleküle vorhanden sein muß.

Die Theorie, die eine symmetrische Kurvenform fordert, trägt allerdings der stärkeren Verbreiterung der Banden nach dem Kurzwelligen keine Rechnung. Es müssen also außer den betrachteten Resonanzkräften noch andere bestehen, die das Maximum mehr als den Fuß beeinflussen. Die Asymmetrie der Kurven geht aus den in Tabelle IV angegebenen Werten für ν_0—ν_1 und ν_2—ν_0 hervor. Daß diese nicht den in der obersten Zeile angegebenen theoretischen Werten genügen, ist aus folgendem zu verstehen. Wir vergleichen die Kurven mit einem anfangs symmetrischen Trapez, das durch seitliche, parallel zur Basis wirkenden Schubkräfte deformiert wird. Die ν_2—ν_1 (Fig. 33) entsprechenden Abstände der nicht parallelen Seiten voneinander werden dann gleichbleiben, dagegen ändert sich ihr Abstand von dem Lot[62]), das von der Mitte der Deckfläche auf die Basis gefällt wird, und diese Änderung ist nicht für alle Höhen proportional. Es ist deshalb durchaus verständlich, daß zwar ν_2—ν_1 nicht aber ν_0—ν_1 und ν_2—ν_0 den Forderungen der Theorie genügen.

In Tabelle IV sind auch die Breiten für die normalen Absorptionsbanden von ψ-Isozyanin und Pinacyanol in Äthanol[63]) angegeben. Es ist aus den Zahlen zu entnehmen, daß diese Banden der von P. Schulz angegebenen Funktion nicht

[62]) Dieser entspricht $\nu_0 - \nu_1$ bzw. $\nu_2 - \nu_0$ in Fig. 33.

[63]) Aus Kurven von E. Rager, Diss. T. H. (München 1937) entnommen.

entsprechen, daß also beim Polymerisationsband tatsächlich ein anderer Mechanismus herrscht als bei den normalen Banden.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Apparatur beschrieben, die das Absorptionsspektrum von Farbstofflösungen im Bereich von 4600 bis 6800 Å auf 2 bis 3 Proz. genau zu messen gestattet. Die Fehlerquellen der Meßmethode werden diskutiert. Eine Überlegung zeigt den Einfluß der Breite des Spektralbereichs, mit dem die Untersuchung erfolgt, auf die Meßergebnisse. Erfahrungen über die Löslichkeit von Polymethinfarbstoffen und die Beständigkeit dieser Lösungen sind zusammengestellt. Die mit dieser Apparatur gemessenen Absorptionsspektren von Chinolinfarbstoffen sind mitgeteilt. Sie sind in wässeriger Lösung von der Konzentration und der Temperatur abhängig. Aus dieser Veränderlichkeit läßt sich schließen, daß die Farbstoffe in zwei Stufen nebenvalenzmäßig reversibel polymerisieren. Zunächst bilden sich Doppelmoleküle, danach ein hochpolymeres Produkt, das bei den meisten untersuchten Farbstoffen Fluoreszenz, Thixotropie, hohe Viskosität und Elastizität zeigt. Gleichzeitig mit diesen Erscheinungen tritt ein außergewöhnlich hohes und schmales Absorptionsband auf, das auf einen besonders geschützten Elektronensprung schließen läßt. Aus Untersuchungen an Farbstoffgemischen ergibt sich, daß die *p*-Elektronen, die die Zusammenlagerung verursachen, für alle am Polymerisat beteiligten Moleküle eng miteinander gekoppelt sind. Alle diese Erscheinungen wurden nur in wässeriger Lösung (H_2O und D_2O) beobachtet, in anderen Lösungsmitteln, wie H_2S, NH_3, HCN und C_2H_5OH treten Polymerisation und schmales Band nicht auf. Es wird gezeigt, daß es sich bei den untersuchten Vorgängen nicht um eine Kristallisation, sondern um ein echtes Gleichgewicht zwischen polymerisierten und unpolymerisierten Molekülen handelt. Es werden zwei Wege angegeben, aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Spektrums den Polymerisationsgrad der Farbstoffaggregate zu ermitteln. Das Ergebnis dieser Berechnung ist, daß sich zunächst 2 Farbstoffmoleküle zu einem Doppelmolekül zusammenlagern, von diesen treten beim ψ-Isozyanin wiederum etwa 40 zum Hochpolymeren zusammen bei einer Farbstofflösung, in der etwa 0,5—3 Proz. der Einzelmoleküle an der Bildung von Hochpolymeren beteiligt sind. Die Wärmetönung, die der Anlagerung eines Moleküls zum bimeren wie auch zum hochpolymeren Produkt entspricht, ist etwa 7 *k cal*. Eine Untersuchung der Kurvenform des schmalen Bandes ergibt, daß außergewöhnlich starke Resonanzkräfte zwischen den Einzelmolekülen des Polymerisats wirksam sind, die eine enge Kopplung untereinander und dadurch bedingt eine rasche Fortleitung der Energie verursachen.

Aus dem Biochemischen Institut der Universität Stockholm (Schweden).

Ein Elektrodialyse-Elektrophorese-Apparat für präparative kolloidchemische Zwecke.

Von Olle Dahl (Stockholm). (Eingegangen am 5. Juni 1940)

Die Zwecke der Verwendung eines elektrischen Feldes bei der präparativen Arbeit innerhalb der Kolloidchemie können verschieden sein. Entweder beabsichtigt man, die Kolloide schnell und gründlich von Elektrolyten zu befreien oder eine Trennung der Kolloide vom Dispersionsmittel herbeizuführen. Die Elektrolyse und Entladung der Kolloidteilchen findet gleichzeitig statt. Wenn es sich um ein heterogenes Kolloidgemisch handelt, erreicht man eine Trennung desselben in eine Sol- und eine Gelfraktion.

Das Ergebnis dieser Behandlung ist also ein zweifaches: eine elektrodialytische Reinigung und eine elektrophoretische Trennung. Häufig gilt es, die beiden erwähnten Operationen gleichzeitig und möglichst vollständig durchzuführen.

Sofern es sich nur um die elektrodialytische Reinigung eines Kolloides handelt, können z. B. die im Handel vorkommenden, aus Porzellansektionen bestehenden Apparate, die zum Gebrauch in Horizontallage konstruiert sind, verwendet werden.

Wenn man aber außerdem eine elektrophoretische Trennung durchführen soll, können diese Apparate nicht in Frage kommen. Ein Apparat zu diesem Zwecke muß vielmehr folgende Forderungen erfüllen: die Trennung soll unter dem Einfluß eines senkrechten, gleichgerichteten elektrischen Feldes (Mitwirkung des Schwerefeldes) stattfinden, der Prozeß soll sichtbar sein und endlich muß nach beendeter Elektrophorese die Sol- und Gelfraktion scharf voneinander getrennt werden können.

Der Apparat, der hier beschrieben werden soll, ist gebaut worden, um eine gleichzeitige elektrodialytische Reinigung und elektrophoretische Fraktionierung von Stärkekleister in Amylose (= Amyloamylose) und Amylopektin durchführen zu können. Nach Beschreibung des Apparates werden einige solche Fraktionierungen als Beispiele angeführt. Der besondere Zweck, zu dem der Apparat gebaut worden ist, braucht aber keine Beschränkung in seiner Anwendung zu bedeuten; er dürfte zweifelsohne auch bei der Arbeit mit verschiedenen anderen dispersen Systemen zur Verwendung kommen können.

Sowohl zu experimentalchemischen als technischen Zwecken sind viele verschiedene Elektrodialyse- und Elektrophoreseapparate konstruiert worden. Von der umfangreichen Literatur auf diesem Gebiete seien hier Arbeiten von Wo. Pauli[1]), Ch. Dhéré[2]), J. Reitstötter[3]) und S. Odén und T. Wijkström[4]) angeführt. Während der letzten Jahre haben H. Teorell[5]) und besonders A. Tiselius[6]) Apparate für kolloidchemische Untersuchungen gebaut. Auf die Konstruktion dieser Apparate hier einzugehen, würde zu weit führen. Es ist dem Verfasser nicht gelungen, in der erwähnten Literatur einen einfachen, präparativ zweckdienlichen Apparat zu finden, der leicht zu verfertigen und zu handhaben ist.

Beschreibung des Apparates[7]).

Der Apparat ist nach dem Dreikammerprinzip konstruiert. Die Hauptteile sind: Elektrodialyse-Elektrophorese-Gefäß, Anoden- und Kathodenzelle.

Die Größe des Apparates kann fast beliebig variiert werden. Das Größenverhältnis zwischen den Teilen dürfte aber beibehalten werden.

Das Elektrodialyse-Elektrophorese-Gefäß ist ein beiderseits offener Glaszylinder von der Höhe 10,5 und 11,0 bzw. 11,7 cm innerem und äußerem Durchmesser. Die Stärke des Glases ist also 3,5 mm und das Fassungsvermögen des Zylinders etwa 1 Liter. Auch Glaszylinder von 8 cm Höhe kamen zur Verwendung. In der Mitte der Zylinderfläche befindet sich ein kreisförmiges Loch von etwa 15 mm Durchmesser. Dieses dient zur Füllung des Apparates mit der kolloiden Lösung. Es wird nachher mit dem Gummistopfen *p* (Fig. 3 und 4) verschlossen.

Die Elektrodenzellen sind aus Holz verfertigt. Zwei quadratische Holzklötze von Birkenholz werden so gedrechselt, wie es die Fig. 1 und 2 zeigt. Die „Wasch-" oder Elektrodenkammern (in den Abbildungen mit den Drahtnetzelektroden bedeckt) fassen etwa 300 ml. Die Kathodenzelle hat ein besonderes Loch *t*, ebenso die Kathode. Diese sollen dazu dienen, die Solfraktion mittels eines Hebers herauszunehmen (vgl. auch die Fig. 3 und 4).

Es scheint vielleicht schwerverständlich, daß man ein Material wie Holz für Apparatteile, die von Wasser durchströmt werden sollen, verwenden kann. Wenn man aber das Holz wie folgt imprägniert, wird es wasserdicht und der Apparat kann monatelang täglich in Gebrauch sein, ohne daß das Holz quillt. Man behandelt die Holzzellen mit einer Mischung von 4—5 Teilen Paraffinöl und 1 Teil Paraffin bei einer Temperatur von 200—230°, bis alles Wasser und alle Luft entwichen ist ($^3/_4$—1 Stunde). Man läßt die Holzstücke in der Paraffinmischung, bis diese wieder erstarrt. Nachdem die Holzzellen Zimmertemperatur erreicht haben, wird die Paraffinmischung mittels eines Tuches sorgfältig in die Flächen und Löcher der Holzzellen eingerieben. Paraffin oder Paraffinöl allein ist zur Imprägnierung nicht zweckmäßig.

Als Elektroden können häufig Drahtnetze aus rostfreiem Stahl benutzt werden. Besseres Material ist natürlich Platin oder Graphit. Elektroden aus Silber sind dagegen zu vermeiden, besonders wenn man mit Enzymen oder kolloiden Substraten arbeitet, die bei Enzymuntersuchungen verwendet werden sollen. Vom Verfasser sind kreisförmige Drahtnetze aus rostfreiem Stahl benutzt worden (Stärke: 0,5 mm, Gesamtfläche etwa 80 cm²). In der Mitte des

[1]) Wo. Pauli, Biochem. Z. **152**, 355 (1924).
[2]) Ch. Dhéré, Kolloid-Z. **41**, 243 (1927).
[3]) J. Reitstötter, Kolloid-Z. **43**, 35 (1927).
[4]) S. Odén und T. Wijkström, Medd. Centralanst. Försöksväs. Jordbruksområdet Nr. 392 (1931).
[5]) H. Teorell, Biochem. Z. **278**, 291 (1935).
[6]) A. Tiselius, Svensk kem. Tidskr. **50**, 58 (1938).
[7]) O. Dahl, Svensk kem. Tidskr. **51**, 219 (1939).

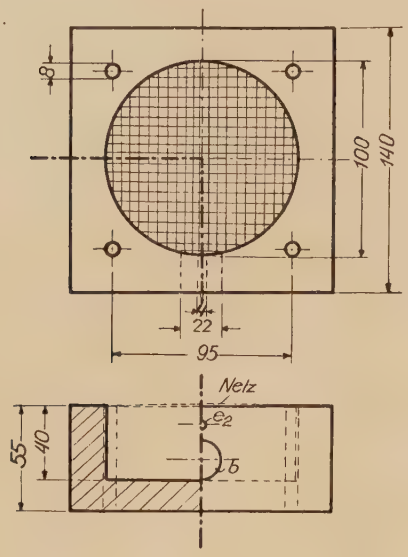


Fig. 1. Anodenzelle mit Elektrode.
(Zum Teil sektioniert.)

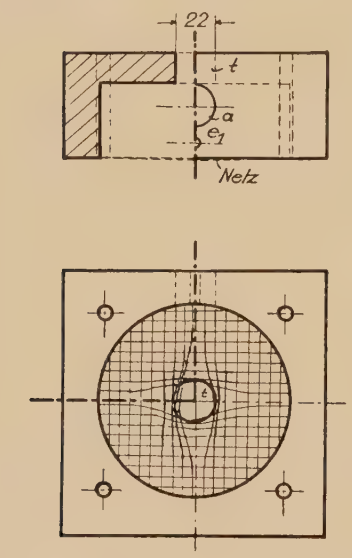


Fig. 2. Kathodenzelle mit Elektrode.
(Zum Teil sektioniert.)

Kathodendrahtnetzes macht man, wie früher hervorgehoben, ein größeres Loch (vgl. Fig. 2). Die Zuleitungsdrähte flicht man in die Drahtnetze ein und zieht sie dann durch die kleinen Löcher e_1 und e_2 (vgl. auch die Fig. 3 und 4). Man setzt ferner die Elektroden so in die Elektrodenkammern ein, daß sie auch als Stütze für die Membranen dienen können.

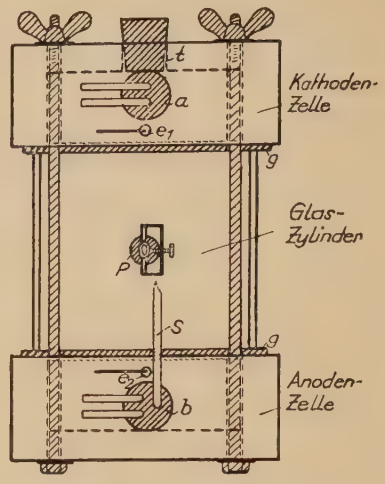


Fig. 3. Der Apparat von vorn.
(Steigrohr teilweise entfernt.)

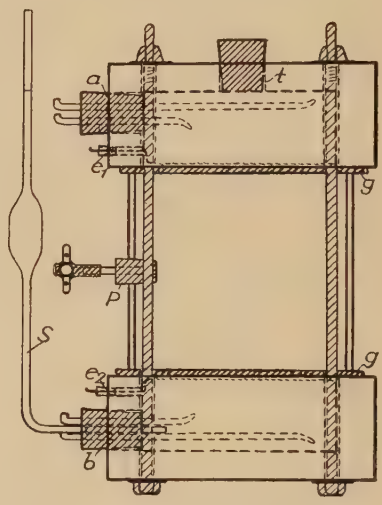


Fig. 4. Der Apparat von der Seite.

Die Membranen sind aus verschiedenem Material. Die Anodenmembran ist aus Zellophan, die Kathodenmembran ist aus Pergamentpapier. Dadurch wird erreicht, daß die gleichzeitig mit der Elektrodialyse stattfindende Elektroosmose mit jener zusammenwirkt, wodurch der Elektrolyse-Elektrophoreseprozeß einen glatteren Verlauf nimmt. Die Verwendung von dünnen Membranen ist auch von großer Bedeutung.

Der Apparat wird mittels 4 Messingstäben mit Schraubenmuttern zusammengehalten. Als Packung zwischen dem Glaszylinder und den Elektrodenzellen verwendet man etwa 1,5 cm

breite und 2 mm dicke Gummiringe (*g*). Es werden 4 solche — zwischen je zwei legt man die Membrane — zugeschnitten. Durchmesser der Messingstäbe: 6 mm. Die Schraubenmuttern müssen natürlich mit zugehörigen Scheiben versehen sein. Die Gegenmuttern sind an die Stabenden genietet.

Durch Glasrohre in den Gummistopfen *a* und *b* (vgl. die Fig. 3 nnd 4) fließt Wasser während der Dialyse ab und zu, wodurch die Elektrolyte ausgewaschen werden.

Um den hydrostatischen Druck auf die Membrane auszugleichen, ist der Apparat weiterhin mit einem Steigrohr (*S*) versehen.

Der Apparat wird folgendermaßen zusammengesetzt: Nachdem man die Elektrodenzellen mit den Elektroden ausgerüstet hat (die Zuleitungsdrähte werden durch Gummistöpfchen in den Löchern e_1 und e_2 gezogen), werden die vier Messingstäbe durch die zugehörigen Löcher der Anodenzelle gezogen. Rund um die Anode innerhalb der Stäbe legt man nun einen Gummiring, darauf die befeuchtete Zellophanmembran und dann einen zweiten Gummiring. Darauf folgt der Glaszylinder, ein Gummiring, ein befeuchtetes Pergamentpapier, ein Gummiring und zuletzt die Kathodenzelle. Die Löcher *a*, *b* und *p* sollen nach derselben Seite gehen (vgl. die Fig. 3 und 4). Das Loch *t* wird mit einem Gummistopfen verschlossen.

In waagerechter Lage beschickt man nun den Apparat mit der zu behandelnden kolloiden Lösung durch das Loch *p*. Gleichzeitig werden durch die Löcher *a* und *b* auch die Elektrodenkammern mit destilliertem Wasser gefüllt. Man verschließt dann die Löcher (vgl. die Fig. 3 und 4) und verbindet mittels Gummischläuchen die Glasrohre mit einer Vorratsflasche destillierten Wassers bzw. mit einem Ablauf. Man muß dafür sorgen, daß keine Luft in die Elektrodenkammern hineinkommt. Die Wasserzufuhr und -abfuhr wird mittels Schlauchklemmen reguliert.

Die Zufuhr von Wasser in die Elektrodenkammern nimmt allmählich ab, da die Wasserhöhe in der Vorratsflasche nicht konstant bleibt. Um dem abzuhelfen, kann man eine Anordnung nach Bradfield[8]) verwenden (Fig. 5).

Während der Elektrodialyse werden häufig Gase gebildet, die den Elektrolyseverlauf unterbrechen. Gase im Kathodenraum können leicht dadurch entfernt werden, daß man den Gummistopfen im Loch *t* herausnimmt und mit Wasser auffüllt. Um die Gase im Anodenraum zu entfernen, muß man den Gummistopfen im Loch *b* mit einem vierten Glasrohr versehen (in den Abbildungen nicht eingezeichnet), das dicht an der Zellophanmembran endet und dessen Außenende mit einem Gummischlauch und Klemme ausgestattet ist.

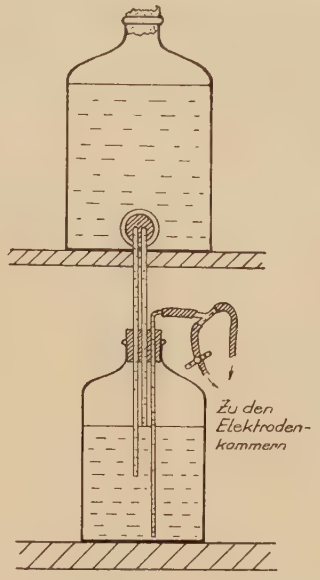


Fig. 5. Anordnung nach Bradfield.

Der Apparat wird, wie schon eingangs betont wurde, immer in aufrechter Lage verwendet. Seine Schaltung im Stromkreis zeigt die Fig. 6.

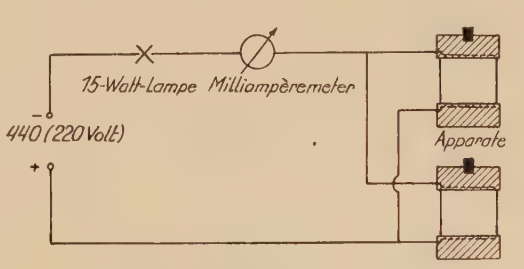


Fig. 6. Schaltungsschema.

Da es sich, wie meist in der Biochemie, um negative Kolloide handelt, soll die obere Elektrode Kathode, die untere Anode sein (dies ist schon im obenstehenden vorausgesetzt). Hat man mehrere Apparate zur Verfügung (der Verfasser

[8]) R. Bradfield, J. amer. Soc. Agron. **19**, 1015 (1928).

benutzte bei seinen Untersuchungen 4 derartige Apparate), so werden diese parallel gekuppelt (vgl. das Schaltungsschema). Im Stromkreis schaltet man immer eine Lampe (15 Watt bei 220 Volt) als Widerstand ein.

Anfangs legt man eine niedrige Spannung, $\leq$ 220 Volt, an. CO_2-haltiges destilliertes Wasser allein gibt bei einer Spannung von 220 Volt eine Stromstärke von etwa 40 mA, die aber nach 1 Std. bis auf etwa 5 mA heruntergesunken ist. Um eine schnelle elektrophoretische Trennung durchführen zu können, arbeitet man mit möglichst großer Feldstärke (K). Zu diesem Zwecke legt man die Spannung der Außenpole des Netzes (440 Volt) an. Sofern es sich um eine Fraktionierung von Stärkekleister handelt, kann die Spannung von 440 Volt, schon wenn die Stromstärke etwa 50 mA im Hauptstromkreis nicht übersteigt, benutzt werden. Hat man es mit wärmeempfindlichen Kolloidlösungen zu tun, so muß die Stromstärke noch weiter herabgesunken sein. Da der Widerstand der Lampe bei niedrigeren Temperaturen nur ein Bruchteil — bei Zimmertemperatur etwa $^1/_9$ — von dem bei voller Belastung ist, nützt es kaum, sie bei niedrigen Stromstärken herauszuschalten.

Wenn die Elektrodialyse und Elektrophorese beendet ist, bleibt die Stromstärke konstant und beträgt 3—5 mA bei 440 Volt. Man läßt dann das Wasser im Kathodenraum ablaufen und nimmt, nachdem man ein Loch im Pergamentpapier gemacht hat, mittels eines Hebers durch das Loch t und dasjenige der Kathode das Sol heraus. Der Heber muß, damit Gel nicht mitgerissen werden soll, im einzutauchenden Ende verengt und umgebogen sein. Das Gel wird durch das Loch p oder nach Auseinandernehmen des Apparates erhalten.

Verwendung des Apparates bei der Fraktionierung von Stärkekleister in Amylose und Amylopektin. Mit der Fraktionierung von Stärke haben sich mehrere Forscher besonders während den letzten Jahren beschäftigt. Man bedient sich dabei verschiedener Methoden, wie der elektrophoretischen, der Ausfrierungsmethode von Ling, Ultrafiltrierung, Zentrifugierung und Fällung durch chemische Reagenzien. Es soll hier nicht näher auf einen Vergleich zwischen diesen Methoden eingegangen werden, die übrigens — mit Ausnahme der elektrophoretischen — vom Verfasser nur zum Teil geprüft worden sind. So gelingt z. B. eine Fällungsfraktionierung der Stärkekleister mit Alkohol oder Azeton, aber auch mit Salzen, wie Lösungen von $Al_2(SO_4)_3$ und Na_2SO_4 ($m/_6$-$Al_2(SO_4)_3$ oder m-Na_2SO_4 bei $^1/_2$—1 proz. Kleister). Mit Chloriden wie KCl und $CaCl_2$ bekommt man keine Koagulation. Was man aber gegen diese Fällungsfraktionierungen einwenden kann, ist in erster Linie ihre geringe Reproduzierbarkeit. Die nach der Ling'schen Ausfrierungsmethode als Amylose bezeichnete Fraktion[9]) erwies sich von der elektrophoretisch erhaltenen Amylose ganz verschieden[10]). Die Trennung von Stärke in Amylose und Amylopektin geht bekanntlich auf Maquenne zurück und die beiden Fraktionen werden u. a. folgendermaßen charakterisiert: Amylose ist nicht kleistrig und enthält keinen organisch gebundenen Phosphor, Amylopektin gibt Kleister und ist phosphorhaltig. Nach Samec[11]) beträgt Amylose etwa 15 Proz. der Stärke. Es konnte vom Verfasser bestätigt werden, daß die bei der elektrophoretischen Trennungsmethode erhaltenen Sol- und Gelkomponenten die erwähnten Eigenschaften besitzen[10]). Was aber die elektrophoretische Methode besonders wertvoll macht, ist die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (vgl. Tabelle I).

Tabelle I. Elektrophoretische Fraktionierung von 2proz. Kartoffelstärkekleister bei K = 40 Volt/cm[12]). Kleister bei 100° bereitet.

Versuch	Zeit der Fraktionierung	Fraktion	Volumen der Fraktionen	Gehalt an organischem P	Ausbeute
1.	45 Stunden	Amylose (Sol)	600 ml	0,001 Proz.	7,7 Proz.
		„Amylopektin" (Gel)	420 ml	0,064 Proz.	91,7 Proz.
2.	42 Stunden	Amylose (Sol)	580 ml	0,000 Proz.	7,6 Proz.
		„Amylopektin" (Gel)	430 ml	0,067 Proz.	91,4 Proz.

[9]) K. Myrbäck und K. Ahlborg, Svensk kem. Tidskr. **49**, 216 (1937).

[10]) O. Dahl, Z. physiol. Chem. **263**, 81 (1940).

[11]) M. Samec und M. Blinc, Kolloid-Beih. **47**, 371 (1938).

[12]) Die ersten 4—5 Stunden ist K nur etwa 20 Volt/cm gewesen (vgl. die früheren Ausführungen).

Kleine Verluste mechanischer Art an Amylopektin sind unvermeidlich. Um dem Kleister alle Amylose zu entziehen, muß die Fraktionierung der kleistrigen Komponente (in den Tabellen mit „Amylopektin" bezeichnet) wiederholt durchgeführt werden. Die nach 5facher Fraktionierung erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tabelle II.

Nach 5maliger Wiederholung der Fraktionierung von „Amylopektin" enthält dieses nur etwa 0,4 Proz. Amylose. Es sind vom Verfasser

Tabelle II. 5fache Umfraktionierung von Kartoffelstärkekleister. $K = 40$ Volt/cm[12]). Die Solfraktionen (Amylose) wurden vereinigt.

Versuch	Zeit der Fraktionierungen (Stunden)	Fraktion	Gehalt an organischem P	Ausbeute
1.	45, 44, 44, 46, 41	Amylose (Sol)	0,000 Proz.	16,6 Proz.
		„Amylopektin" (Gel)	0,073 Proz.	79,5 Proz.
2.	42, 46, 43, 45, 45	Amylose (Sol)	0,000 Proz.	16,3 Proz.
		„Amylopektin" (Gel)	0,074 Proz.	79,0 Proz.

derartige Fraktionierungen nicht nur von Kartoffelstärke, sondern auch von Weizen-, Reis- und Maisstärke ausgeführt worden. Die Amylosen und Amylopektine wurden dann chemisch und enzymatisch untersucht. Hier muß auf die anderwärts[10]) veröffentlichten Ergebnisse dieser Untersuchungen hingewiesen werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Apparat zur elektrodialytischen Reinigung und elektrophoretischen Trennung von Kolloiden beschrieben. Die Reproduzierbarkeit der bei diesem Trennungsverfahren erhaltenen Ergebnisse an fraktioniertem Stärkekleister wird gezeigt.

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Forschungsstelle des Vierjahresplanes an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen.

Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern.

*Von F. Wachholtz und A. Franceson.**)

Inhalt.

I. Einleitung 76

II. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

a) Beschreibung des Meßgerätes 76
Überlagerungsprinzip, Versuchsbedingungen, Meßbereich, Meßgenauigkeit und Dimensionierung der Zellen

b) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten 78
Eichkurven, Meßzellen für flüssige Substanzen verschiedener Viskosität, Dielektrizitätskonstanten für einige Flüssigkeiten.

c) Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von festen Substanzen 79
Immersionsmethode, Eichdiagramm, Wahl der Immersionsflüssigkeit, Dielektrizitätskonstante einiger Pigmente.

III. Messungen an dem Mischkörper-System Pigment-Leinöl und ihre Auswertung

a) Anwendung der gebräuchlichsten Mischformeln auf die Meßergebnisse 83
(Newton, Clausius, Mossotti).

b) Dielektrizitätskonstante als vektorielle Größe. 84

c) Berechnung der Dielektrizitätskonstanten an Hand von Leitfähigkeitsbetrachtungen 86
Geometrische Betrachtungen son Frey's, Vektorenrechnung Rayleigh's.

d) Einfluß der Pigment-Gestalt 89

*) D. 83. Die Arbeit wurde von A. Franceson zur Erlangung des Grades eines Dr.-Ing. eingereicht und von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften an der Technischen Hochschule in Berlin genehmigt. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs. Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. M. Volmer.

I. Einleitung.

Anstrichstoffe und Preßmassen bestehen zumeist aus einer kontinuierlichen Phase (Öl, Harz, Zellulosederivate usw.), in die ein fester Stoff in mehr oder weniger feiner Verteilung (Pigment, Füllstoffe) als disperse Phase eingebettet ist. Die Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen spielen in der Technik der Kunst- und Anstrichstoffe eine nicht zu unterschätzende Rolle, doch ist bisher über die Art und den Grad dieser Wechselwirkungen nur wenig bekannt. Mit der vorliegenden Arbeit war daher ursprünglich geplant, durch Messung der Dielektrizitätskonstanten, insbesondere ihres Verlaufs bei wachsender Menge der dispersen Phase (des Pigments), einen Beitrag zur Aufklärung dieser technisch so wichtigen Frage zu liefern.

Bei Inangriffnahme der Arbeit zeigte sich, daß über die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von pulverförmigen festen Körpern und besonders über die Berechnung der Dielektrizitätskonstanten von „Mischkörpern" nicht allzu viel gesichtetes und verwertbares Material in der Literatur zu finden war.

Es war deshalb nötig, vom ursprünglichen Plan abzugehen und ohne Rücksicht auf besondere Feinheiten vorerst nur das Grundlegende klarzustellen, um so die wichtigsten Voraussetzungen zur Bearbeitung spezieller Probleme zu schaffen.

Die vorliegende Arbeit wird sich daher mit der grundsätzlichen Frage der Dielektrizitätskonstantenberechnung von „Mischkörpern" befassen, nachdem dazu einleitend die praktische Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK) auseinandergesetzt worden ist.

II. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten.

Die Dielektrizitätskonstante (DK) von Nichtleitern (Dielektrika) wird durch Kapazitätsmessungen bestimmt. Die stets vergrößerte Kapazität (C_m), die ein Kondensator nach Füllung mit der zu untersuchenden Substanz zeigt, steht mit der DK der Substanz (ε) und der Leerkapazität (C_0) des Kondensators in einfachem Zusammenhang:

$$C_m = \varepsilon \cdot C_0. \qquad (1)$$

a) Beschreibung des Meßgerätes.

Die Kapazitätsmessungen wurden in der vorliegenden Arbeit mit dem Dielkometer K 35 der Fa. Haardt, Düsseldorf, durchgeführt. Das Dielkometer arbeitet nach dem Überlagerungsprinzip[1, 2]), d. h. es enthält zwei miteinander lose gekoppelte Hochfrequenzsender, die bei der Messung auf Resonanz abgestimmt werden.

Der Aufbau des Gerätes geht aus dem Schaltschema hervor (Fig. 1). Nähere schalttechnische Erläuterungen sollen dazu nicht gegeben werden, da sie über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würden, doch soll kurz die Wirkungsweise beschrieben werden, soweit sie zum Verständnis der Handhabung erforderlich ist.

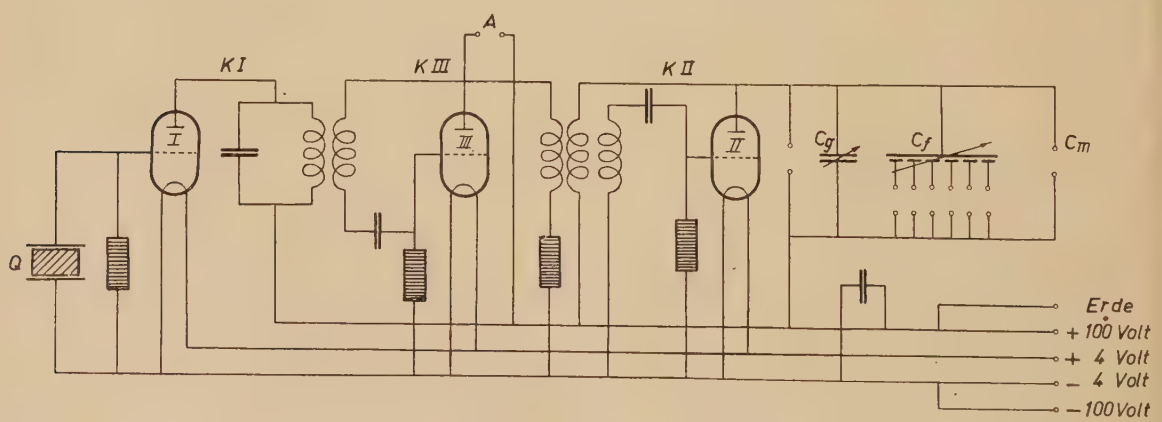


Fig. 1. Schaltschema zum Dielkometer K 35.

K I Empfangskreis	C_m Meßzelle	*Q* Schwingquarz
K II Meßkreis	C_f Feinkondensator	*A* Telephon
K III Empfangskreis	C_g Grobkondensator	

In dem einen Sendekreis (im folgenden mit *K* I bezeichnet, da er die Röhre I enthält) werden elektrische Schwingungen von der Frequenz 10^6

[1]) L. Ebert, Angew. Chem. **47**, 305 (1934).
[2]) L. Ebert und Waldschmidt, Chem. Fabrik **7**, 180 (1934).

Perioden, d. h. von der Wellenlänge 300 m erzeugt, die durch einen Schwingquarz (Q) konstant gehalten werden. Dieser Sender dient als Vergleichssender.

Der andere Sendekreis (mit K II bezeichnet, da er die Röhre II enthält), der Meßkreis, enthält 2 Drehkondensatoren (die Meßkondensatoren C_f und C_g) und Anschlußbuchsen für den Kondensator, dessen Kapazität ($C_m = C_0 \cdot \varepsilon$) gemessen werden soll. Alle drei Kondensatoren sind einander parallel geschaltet, so daß sich die Gesamtkapazität im Sendekreis K II additiv aus der Summe der Einzelkapazitäten zusammensetzt:

$$\Sigma C = C_g + C_f + \varepsilon C_0. \qquad (2)$$

Die Gesamtkapazität (ΣC) bestimmt dabei nach der Beziehung (3)

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda} = \frac{\text{konstant}}{\sqrt{\Sigma C}} \qquad (3)$$

die Frequenz ν im Meßkreis K II. Bei der Messung muß durch Veränderung der Kapazität eines der beiden Drehkondensatoren die Frequenz im Sender K II (dem Meßkreis) so eingestellt werden, daß die Schwingungen des Senders K I und K II in Resonanz kommen, was durch eine Audionstufe in einem Telephon ermittelt werden kann (Empfangskreis K III); denn die sich im Empfangskreis überlagernden Schwingungen geben durch Interferenz solange Schwebungen, bis sie in Resonanz kommen. Die Annäherung an eine Resonanzstelle macht sich im Telephon als wahrnehmbarer Überlagerungston bemerkbar, der im Resonanzgebiet selbst wieder gänzlich verschwindet.

Dabei ist zu beachten, daß es viele Resonanzstellen gibt, denn es findet immer dann Resonanz statt, wenn K II mit der gleichen Frequenz wie K I oder mit der Frequenz irgendeiner Oberwelle von K I schwingt. Die veränderliche Kapazität von K II ist aber so gewählt, daß nur eines der vielen möglichen Resonanzgebiete im Meßbereich des Gerätes liegt.

Bei der benutzten Versuchsanordnung fand die Resonanz bei der ersten Oberwelle statt[3]). Die Dielektrizitätskonstanten wurden also, da der Vergleichskreis K I mit der Frequenz 10^6 Perioden schwingt, bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Perioden, d. h. bei einer Wellenlänge von 150 m gemessen.

Diese Bedingungen sind für die Bestimmung der DK besonders günstig.

Bei der ersten Oberwelle mit der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Perioden ist das Resonanzgebiet gut ausgeprägt und klar hörbar, während es bei der entsprechenden Grundwelle infolge stärkerer Koppelung breit und verwaschen ist. Zugleich liegt bei Benutzung der Grundwelle die Hörfrequenz in größerer Entfernung vom Resonanzgebiet als bei der ersten Oberwelle. Die gewählte Frequenz ist noch nicht so groß, daß man in das Gebiet anomaler Dispersion elektrischer Wellen gerät, was besonders bei zähen Flüssigkeiten eintreten kann. Die gewählte Frequenz ist noch nicht so klein, daß Unsicherheiten durch die fast nie ganz zu vermeidende elektrolytische Leitfähigkeit der Kondensatorfüllungen auftreten können.

Der Meßbereich des Dielkometers ist im wesentlichen durch die Gesamtkapazität des Grobkondensators (C_g) festgelegt und beträgt bei dem vorliegenden Gerät etwa 88 cm (26—114 cm).

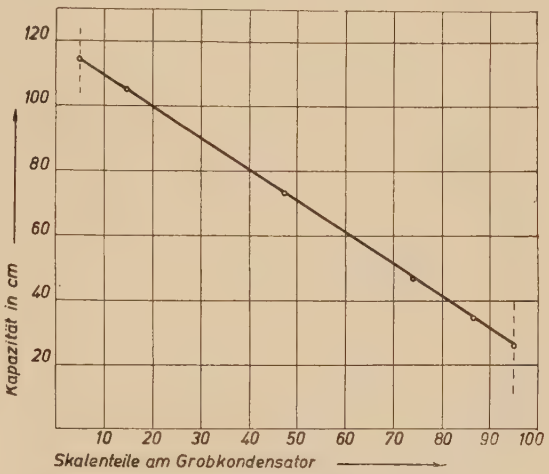


Fig. 2. Eichdiagramm.

Diese Werte sind aus dem Eichdiagramm (Fig. 2) zu ersehen, das die Beziehung zwischen Kapazität[4]) in cm und der hundertteiligen Skala des Grobkondensators zeigt. (Die Skalenteile 0—5 und 95—100 sind nicht mit in die Messungen einbezogen, da in diesen Gebieten unliebsame Wechselwirkungen zwischen den beiden Drehkondensatorhälften auftreten, die die lineare Beziehung zwischen Kapazität und Skalenteil stören.)

Das Dielkometer gestattet also, Kapazitäten zwischen 26 und 114 cm direkt zu messen. Sollen kleinere Kapazitäten als 26 cm gemessen werden, so muß eine konstante Kapazität der zu messenden parallel geschaltet werden. Müssen größere Kapa-

[3]) L. Ebert, Z. physik. Chem. Abt. B **1**, 101 (1928).

[4]) Die praktische Einheit der Kapazität ist: $\frac{1 \text{ Coulomb}}{1 \text{ Volt}} = 1 \text{ Farad.} = 10^6 \text{ Mikrofarad.} = 9 \cdot 10^{11} \text{ cm.}$ Die Kapazität hat also die Dimension einer Länge.

zitäten als 114 cm ermittelt werden, so sind diese mit einer konstanten Kapazität in Reihe zu schalten[5]).

Die Wirkungsweise des Feinkondensators C_f ist die gleiche wie die des Grobkondensators, da er zu diesem parallel geschaltet ist. Der einzige Unterschied besteht darin, daß er einen kleineren Meßbereich hat, der über die ganze Skala verteilt ist, wodurch eine größere Meßgenauigkeit ermöglicht wird. Für genauere Messungen bedient man sich daher ausschließlich dieses Feinkondensators, um mit ihm den zur Messung nötigen Kapazitätsausgleich (Verschwinden des Summtones) herbeizuführen.

Die Dimensionierung der Meßzellen ist ebenfalls von Einfluß auf die Genauigkeit der zu ermittelnden DK-Werte. Man muß stets bestrebt sein, den Meßbereich des Grobkondensators, hier 26—114 cm, voll auszunutzen. Um dies zu erreichen, müssen die mit ein und derselben Meßzelle zu ermittelnden äußersten DK-Werte ε_{min} und ε_{max}, mit der Leerkapazität C_0 der Meßzelle und den gerade noch meßbaren Grenzkapazitäten (26 und 114 cm) des Gerätes folgende Beziehungen bilden:

$$C_0 \cdot \varepsilon_{min} \approx 26 \text{ cm}$$
$$C_0 \cdot \varepsilon_{max} \approx 114 \text{ cm}.$$

Für die Leerkapazität ergibt sich dann:

$$C_0 = \frac{88}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}} \text{ cm}. \qquad (6)$$

Es ist also hinsichtlich der Meßgenauigkeit besonders günstig, Meßzellen zu benutzen, die für möglichst kleine DK-Bereiche (ε_{max}-ε_{min}) konstruiert sind. Die relative Kapazitätsänderung ist dann verhältnismäßig groß. Für die später zu beschreibenden Messungen wurden deshalb auch verschiedene Zellen benutzt, eine mit einem Meßbereich für kleine DK-Werte und eine mit einem Meßbereich für hohe DK-Werte. Die dadurch erzielte Genauigkeit war dann ausreichend, um bei unseren lediglich das Grundsätzliche betreffenden Untersuchungen ohne Feinkondensator (also nur mit Regelung des Grobkondensators) auszukommen.

Von der Größe der Kapazität als solcher macht man allerdings bei der praktischen DK-Bestimmung keinen Gebrauch, vielmehr eicht man die Meßzellen mit Substanzen bekannter DK und trägt in einem Eichdiagramm die DK-Werte gegen die Skalenteile auf (Fig. 3). Diesem Diagramm entnimmt man dann den DK-Wert, der zu einem gefundenen Skalenteilwert gehört.

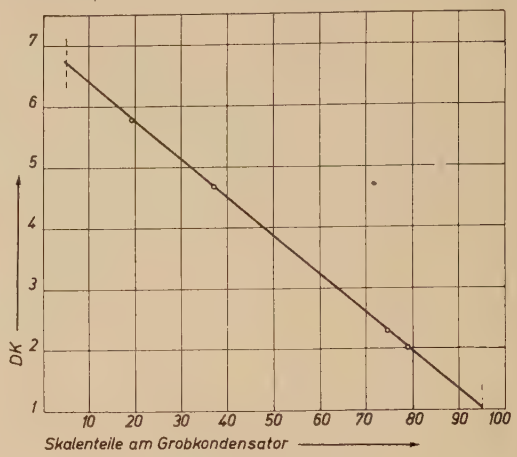


Fig. 3. Eichdiagramm.

Dadurch wird natürlich nichts an der Tatsache geändert, daß man praktisch Kapazitäten mißt. Sämtliche Versuche wurden bei 20° C durchgeführt.

b) Bestimmung der DK von Flüssigkeiten.

Die Bestimmung der DK von flüssigen Substanzen gestaltet sich besonders einfach, weil diese sehr bequem in die Meßzellen eingefüllt werden können.

Für ganz dünnflüssige Substanzen bestand die Zelle (Normalzelle, Fig. 4) aus einem zylindri-

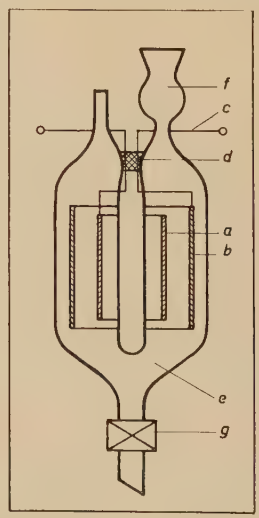


Fig. 4. Normalzelle.
a innere Kondensatorhälfte; b äußere Kondensatorhälfte; c elektrische Zuleitungen; d Isolierpfropf; e Glasgefäß; f Einfüllstutzen; g Abflußhahn.

[5]) Für die beiden Kondensatorschaltungen gelten die folgenden Beziehungen:

Parallelschaltung: $C = C_1 + C_2$. (4)

Reihenschaltung: $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$. (5)

schen Glasgefäß, in dem sich zwei ineinandergesteckte Metallzylinder befanden.

Für die Untersuchung von zähflüssigen Substanzen wurde eine Zelle benutzt, die ganz aus Metall bestand (Überlaufzelle, Fig. 5). Die beiden Kondensatorhälften dieser Zelle werden von einem zylindrischen Metallkern und einem entsprechenden Mantel gebildet. In den Mantel wird

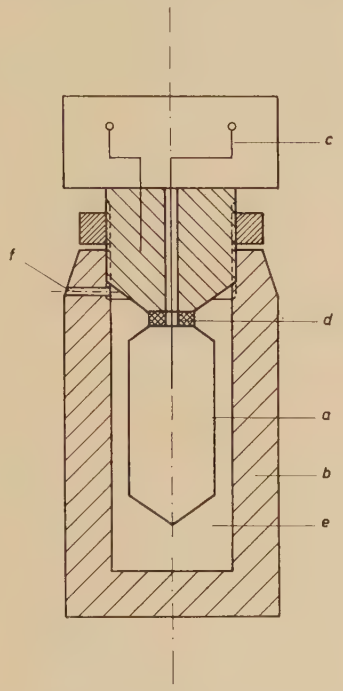


Fig. 5. Überlaufzelle.
a Metallkern (innere Kondensatorhälfte); b Metallmantel (äußere Kondensatorhälfte); c elektrische Zuleitungen; d keramischer Isolierring; e Substanzraum; f Entlüftungsöffnung.

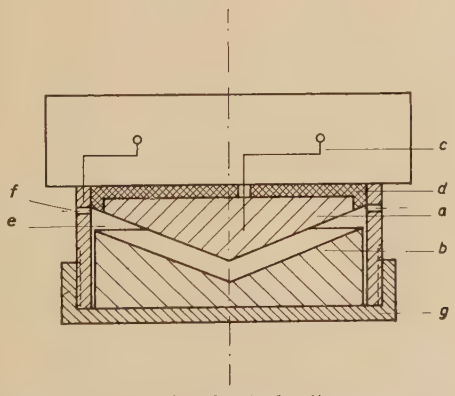


Fig. 6. Quetschzelle.
a obere Kondensatorhälfte; b untere Kondensatorhälfte; c elektrische Zuleitungen; d keramischer Isolierring; e Substanzraum; f Entlüftungsöffnungen; g Überwurfmutter.

die zu untersuchende Substanz eingefüllt und dann der Kern eingeschraubt. Die überschüssige verdrängte Flüssigkeit fließt durch ein im obersten Teil des Mantels befindliches Loch ab. Das Gefäß ist dann praktisch luftfrei.

Für pastenartige Substanzen wurde eine etwas abgewandelte, aber im Prinzip ähnliche Zelle (Quetschzelle, Fig. 6) benutzt. Bei ihrer Konstruktion ist besonders dafür Sorge getragen worden, daß die aus sehr zähflüssigen Substanzen schwer entweichenden Luftbläschen möglichst leicht entfernt werden können. Die Höhe der Substanzschicht ist möglichst klein gehalten, und ein reichlicher Überschuß an Substanz kann am oberen Rande durch eine größere Anzahl von kleinen Löchern entweichen und die störenden Luftblasen mit sich nehmen.

Die Bestimmung der DK der von uns untersuchten flüssigen Substanzen ließ sich mit Hilfe dieser 3 Zellentypen leicht durchführen und zeigte keine besonderen Schwierigkeiten. Als Versuchsbeispiel sind in der Tabelle I die DK-Werte von 8 Proben angeführt (hier ist allerdings der Feinkondensator zu Hilfe genommen), die während einer Leinöl-Standölkochung in regelmäßigen Zeitabständen entnommen wurden und sich daher in der Viskosität stark unterscheiden. (Die Kochung fand unter Einleitung von CO_2 bei einer Temperatur von 280° statt.)

Tabelle I. DK-Werte von Proben aus einer Leinöl-Standöl-Kochung.

Probe	DK	Viskosität in Poise bei 40°
Ausgangsöl	3,420	0,292
nach 2 Stdn.	3,410	0,520
„ 4 „	3,385	1,03
„ 6 „	3,350	2,02
„ 8 „	3,316	3,39
„ 10 „	3,283	5,85
„ 12 „	3,249	10,8
„ 14 „	3,215	15,7

c) Bestimmung der DK von festen Substanzen.

Wesentlich umständlicher und auch schwieriger ist die Bestimmung der DK von festen, pulverförmigen Substanzen.

Die verhältnismäßig einfachste Methode ist die Immersions- oder Mischungsmethode, die von verschiedenen Forschern[6, 7, 8]) mit Erfolg ange-

[6]) W. Nernst, Z. physik. Chem. Abt. B **14**, 622 (1894).
[7]) P. O. Schupp, Z. Physik **75**, 84 (1932).
[8]) A. Eucken und Bücher, Z. physik. Chem. Abt. B **27**, 331 (1934).

wandt wurde. Sie besteht im Prinzip darin, daß die Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemisches und damit seine DK solange verändert wird, bis bei Zugabe des Pulvers keine Änderung der DK mehr wahrgenommen wird, also Flüssigkeitsgemisch und Pulver die gleiche DK besitzen.

Die Methode hat somit Ähnlichkeit mit der optischen Methode zur Bestimmung des Brechungsindex n von Pulvern. Bei ihr wird diejenige Flüssigkeit gesucht, die den gleichen Brechungsindex hat wie das Pulver, was durch Unsichtbarwerden des Pulvers in der Flüssigkeit kenntlich wird.

Eine Meßzelle[9]), in der man die DK von pulverförmigen Substanzen auf Grund dieser Überlegungen besonders schnell bestimmen kann, ist die in Fig. 7 dargestellte Doppelzelle. In einem zylindrischen Glasgefäß befinden sich zwei vollkommen selbständige, lotrecht übereinander angeordnete Kondensatoren, die je aus zwei ineinander gesteckten Hohlzylindern bestehen. Durch einfache Umschaltung kann jeweils das eine oder das andere Zylinderpaar bei der Messung eingeschaltet werden.

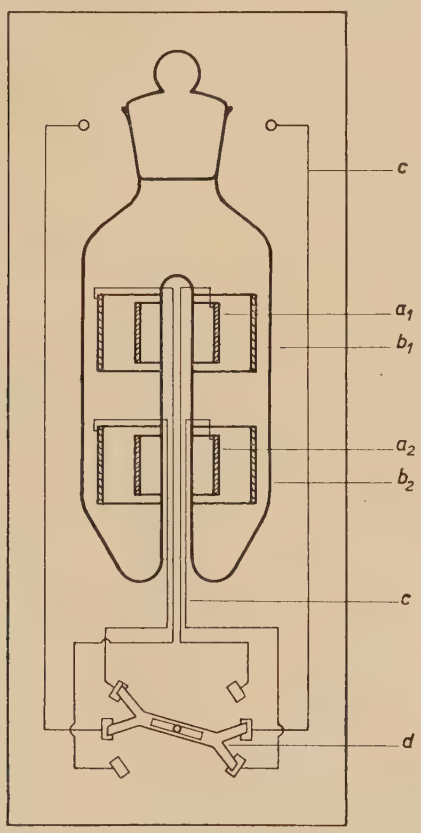


Fig. 7. Doppelzelle.
a_1 innere Kondensatorhälfte (oberes System);
b_1 äußere Kondensatorhälfte (oberes System);
a_2 innere Kondensatorhälfte (unteres System);
b_2 äußere Kondensatorhälfte (unteres System);
c elektrische Zuleitungen;
d Umschalter.

[9]) S. Knoke, Z. Elektrochem. **43**, 749 (1937).

Die Eichkurven der beiden Zylinderpaare der Doppelzelle mit dem DK-Meßbereich 2—20 sind in Fig. 8 dargestellt, in der die Dielektrizitäts-

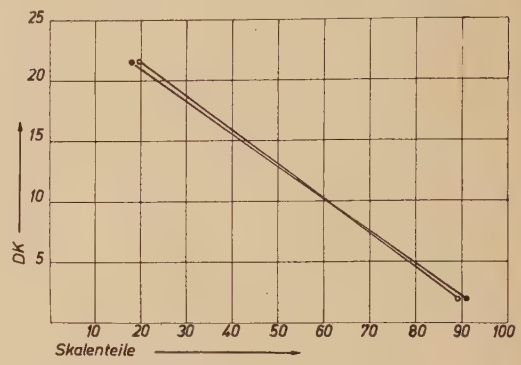


Fig. 8. Eichdiagramm für die Doppelzelle.
oberer Kondensator •——•
unterer Kondensator o——o

konstanten (DK) gegen die Skalenteile des Grobkondensators aufgetragen sind. Die beiden Kurven zeigen eine geringe Abweichung voneinander, was daher kommt, daß es praktisch fast unmöglich ist, in einer derartigen Zelle zwei Zylinderpaare so vollkommen gleich zu konstruieren, daß sie dieselbe Kapazität besitzen. Zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten pulverförmiger Stoffe trägt man nun die Differenz zwischen den DK-Werten der beiden Zylinderpaare in einem Diagramm (Fig. 9) gegen die Skalenteile des oberen

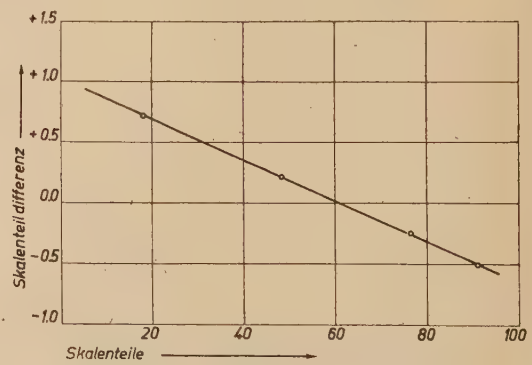


Fig. 9. Nullinie für die Doppelzelle.

Systems ein und verbindet die Werte durch einen Kurvenzug (eine Gerade). Dieser Kurvenzug, die „Null-Linie", gibt dann diejenigen Differenzen an, die auftreten müssen, wenn sich im oberen

und unteren Zylinderpaar Substanzen gleicher DK befinden.

Zur Ausführung einer Messung wird in der Zelle das zu untersuchende Pulver in einer Flüssigkeit niedriger DK suspendiert. Dann läßt man das Pulver bis zu einer zwischen beiden Kondensatorsystemen angebrachten Marke absitzen, bis sich im oberen System nur Suspensionsmittel befindet, im unteren dagegen ein Bodensatz aus Suspensionsmittel plus Pulver. Die von der Null-Linie abweichende Skalenteil-Differenz der beiden Systeme rührt dann von dem Pulver her. Sie wird, wie in Fig. 10 gezeigt, aufgetragen.

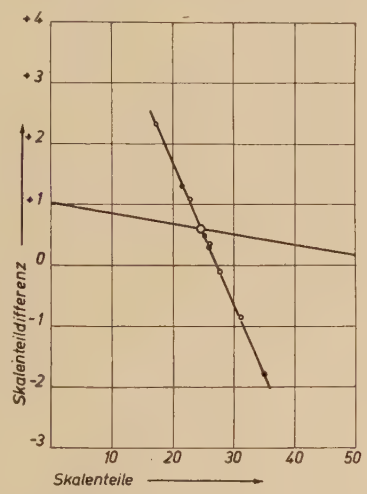


Fig. 10. Messungen an gewöhnlicher Bleimennige in: Benzol-Azeton ••••••••
Benzol-Nitrobenzol oooo

Durch Hinzumischen einer anderen Flüssigkeit mit höherer DK verändert man die DK des Gemisches, läßt wieder absitzen und trägt die Differenz ebenfalls in die Kurve ein. Die so ermittelten Punkte liegen dann auf einer Geraden, deren Schnittpunkt mit der Null-Linie denjenigen Skalenwert des oberen Kondensators ergibt, bei dem die Flüssigkeit die gleiche DK hat wie das Pulver. Es ist also nicht nötig, solange zu probieren, bis man eine Flüssigkeit gleicher DK gefunden hat, es genügt vielmehr, den zum Schnittpunkt gehörenden Skalenwert abzulesen und die zugehörige DK dem Eichdiagramm der benutzten Zelle zu entnehmen.

Man hat darauf zu achten, daß nur dann gemessen werden darf, wenn das Pulver genau bis zu der Marke zwischen den beiden Kondensatorsystemen abgesunken ist. Das bereitet oft Schwierigkeiten, denn das Sedimentationsvermögen der Pulver ist in den einzelnen Flüssigkeiten verschieden stark ausgeprägt. Auch ist es häufig mühsam, bei wiederholtem Aufschütteln und Wiederabsitzenlassen in gleicher Mischung zu konstanten Meßwerten zu gelangen, weil nach Zugabe der zweiten Suspensionsflüssigkeit zuweilen trotz gegenseitiger Mischbarkeit (Löslichkeit) recht langsam eine vollkommen gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeiten stattfindet. Diese muß aber unbedingt vorhanden sein, da sich nur dann bei den äußerst geringen Differenzen der Skalenteilwerte die Meßpunkte zu einer eindeutigen Geraden vereinigen lassen.

Zur Durchführung der Messung sind, wie wir gesehen haben, zwei verschiedene Flüssigkeiten erforderlich, eine, die eine niedrigere, und eine, die eine höhere DK als das Pulver hat. Die Flüssigkeiten müssen sich gut miteinander mischen und das Pulver gut benetzen, sie dürfen es aber nicht angreifen. Geeignete Flüssigkeiten[10]) mit niedriger DK sind in großer Zahl vorhanden; schwieriger ist es, solche mit höherer DK zu finden.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von pulverförmigen Substanzen nach der Immersionsmethode ist praktisch auf Substanzen mit Dielektrizitätskonstanten unter 35 beschränkt, da Nitrobenzol mit der DK 35 die höchste Dielektrizitätskonstante der bequem zu handhabenden Flüssigkeiten besitzt[11]).

Zur Kontrolle der Methode wurde die DK von Mennige in Gemischen von Benzol—Azeton und Benzol—Nitrobenzol bestimmt (Fig. 10), die Dielektrizitätskonstante von Blanc fixe (chemisch rein von Schering) in Gemischen von Azeton—Essigester, Azeton—Dioxan, Benzol—Nitrobenzol (Fig. 11). Wie zu erwarten, führten die Bestimmungen bei jedem Pigment zu dem jeweils gleichen Wert, so daß nunmehr zu der Bestimmung der DK-Werte einer größeren Zahl von Pigmenten übergegangen werden konnte.

Es wurden nach dem beschriebenen Verfahren die DK-Werte der in der Tabelle II zusammengestellten Pigmente bestimmt.

Die in der Tabelle II mit angeführten Dichten wurden im Pyknometer durch Differenzbestimmung mit Wasser ermittelt. Luftreste wurden durch Evakuieren entfernt.

[10]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen 5. Aufl. Hw II, S. 1032, I. Erg.-Bd. S. 560ff., II. Erg.-Bd. S. 967ff.

[11]) Wird in den Meßzellen ein Widerstand von etwa 4000 Ohm unterschritten, so schlägt der elektrische Strom durch, die Kondensatorhälften können sich nicht mehr aufladen, und eine Messung wird unmöglich. Wasser (DK = 81) scheidet daher als Immersionsflüssigkeit aus, sobald Spuren von Elektrolyten anwesend sind.

Fig. 11. Messungen an Blanc fixe in:
Azeton-Essigester +++++
Azeton-Dioxan .....
Benzol-Nitrobenzol ooooo

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß die untersuchten Pigmente sehr verschiedene Dielektrizitätskonstanten besitzen. Die DK-Werte scheinen somit eine charakteristische Größe der Pigmente zu sein.

Dabei ist zu bemerken, daß ein und derselbe chemische Körper, wenn er verschiedenen Herstellungsprozessen entstammt, unter Umständen außerordentlich stark variierende Dielektrizitätskonstanten zeigen kann. Die Messung der DK-Werte ist daher u. a. ein geeignetes Hilfsmittel, um die Gleichmäßigkeit der Fabrikation zu kontrollieren.

In diesem Zusammenhange ist die Beobachtung erwähnenswert, daß chemisch reines Zinkweiß (Schering) durch dreistündiges Glühen bei einer Temperatur von 800° eine starke Erhöhung seines DK-Wertes zeigte, nämlich von dem Wert 10 bis auf über 25. Eine Erklärung dieser Erscheinung kann hier nicht gegeben werden. Rein äußerlich war an dem Produkt keine Veränderung zu bemerken bis auf die Tatsache, daß es nach dem Glühen Fluoreszenz im Ultraviolett der Quarzquecksilberlampe zeigte, während dies vorher nicht der Fall war.

Nur geringe Differenzen zeigen rote gewöhnliche Mennige und die Solutiermennige, desgl. Schwerspat und Blanc fixe. Auch gliedern sich die Dielektrizitätskonstanten der beiden Lithoponen gut zwischen die von Sachtolith und Schwerspat ein[14]).

Beachtung verdient auch die Tatsache, daß bei Wiederholung der DK-Bestimmung nach etwa 1 Jahr nicht immer die gleichen Werte gefunden wurden. In Spalte II der Tabelle II sind deshalb die etwa 1 Jahr später ermittelten DK-Werte aufgeführt. Sachtolith und Solutiermennige zeigen konstante Werte; der DK-Wert der roten gewöhnlichen Mennige ist größer geworden, und die Dielektrizitätskonstante von Bariumsulfat ist kleiner geworden. Die Versuchsbedingungen waren bei beiden Messungen unbedingt konstant. Die erste Messung wurde an nicht gealterten Präparaten ausgeführt.

Tabelle II.

Produkte	Bemerkungen	DK I	DK II	Dichte
Kalziumsulfat (Schering A. G.)	Leichtspat	6,8		2,32
Kalziumkarbonat (Schering A. G.)	Kreide	8,8		2,76
Sachtolith	ZnS	8,5	8,5	4,10
Lithopone Silberspiegel	60 Gew.-Proz. ZnS, 40 Gew.-Proz. $BaSO_4$	8,85[12])		4,18
Lithopone Rotsiegel (Lithopone-Kontor)	30 Gew.-Proz. ZnS, 70 Gew.-Proz. $BaSO_4$	9,8[12])		4,22
Schwerspat (I. G.)	$BaSO_4$	10,2		4,35
Bariumsulfat (Schering A. G.)	$BaSO_4$	10,25	9,2	4,35
Solutiermennige (E. und E. Maier)[13])	Pb_3O_4	17,2	17,2	8,50
Gewöhnliche Mennige (Verein Deutscher Bleifarbenfabrikanten)	Pb_3O_4	17,5	19,2	8,50
Zinkoxyd (Schering A. G.)	ZnO	10,0		5,40
Zinkweiß, „grob“	ZnO	32,0		5,46
Zinkweiß, „fein“ (Verein Deutscher Zinkweißfabrikanten)	ZnO	33,7		5,55
Chromgelb, monoklin (Siegle & Co.)	$PbCrO_4$	30,0		6,01
Bleisulfat (Schering A. G.)	$PbSO_4$	31,8		6,34

[12]) Siehe Abschnitt III h) dieser Arbeit.

[13]) Solutiermennige ist eine äußerst hochdisperse Mennige, die aus dem Dampfzustand erzeugt wird.

[14]) Siehe jedoch Abschnitt III h).

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK) wird im Dielkometer bei der besonders günstigen Frequenz von $2 \cdot 10^6$ Perioden durchgeführt.

2. Die Untersuchung flüssiger Substanzen erfolgt in der üblichen Weise mit den üblichen Zellen.

3. Die DK pulverförmiger Substanzen wird nach der Immersionsmethode in einer neuartigen Zelle, der „Doppelzelle", bestimmt. Bei dieser Zelle ist es nicht nötig, die Immersionsflüssigkeit auf genau die DK zu bringen, die das Pulver hat, vielmehr kann man den DK-Wert der gesuchten Immersionsflüssigkeit durch Interpolation bequem und schnell ermitteln.

4. Die Pigmente weisen sehr verschiedene DK-Werte auf. Selbst bei gleicher chemischer Zusammensetzung lassen sich noch Unterschiede sehr deutlich erkennen.

III. Messungen an dem Mischkörpersystem Pigment-Leinöl und deren Auswertung.

Im bisherigen Teil der Arbeit wurde beschrieben, wie die Dielektrizitätskonstanten verschiedenartiger Körper rein meßtechnisch zu ermitteln sind. Im folgenden Teil soll untersucht werden, welchen Gesetzmäßigkeiten die DK bei Mischung zweier Substanzen gehorcht, d. h. ob und wie die DK eines Mischkörpers aus den DK-Werten seiner Bestandteile zu errechnen ist. Es werden die rechnerischen Beziehungen am Beispiel der DK-Werte von Pigment-Leinöl-Suspensionen diskutiert.

a) Anwendung der gebräuchlichsten Mischformeln auf die Meßergebnisse.

Das einfachste Verfahren, die DK eines Mischkörpers zu berechnen, wäre die Anwendung der arithmetischen Mischungsregel (Newton's Gesetz), also eine einfache Addition der beteiligten Komponenten, entsprechend ihrem volumenmäßigen Anteil. Wie aber der Vergleich der durch Messung gefundenen Werte mit denen nach der einfachen Mischungsregel errechneten zeigt, ergibt die arithmetische Mischungsregel keineswegs die tatsächliche Lage der Mischungs-DK. Das kommt in Fig. 12 deutlich zum Ausdruck, wo die für Mennige[15])-Suspensionen verschiedener Konzentrationen gefundenen DK-Werte (Kurve a) neben den nach der einfachen Mischungsregel errechneten (Gerade b) aufgetragen sind.

[15]) rote, gewöhnliche Bleimennige.

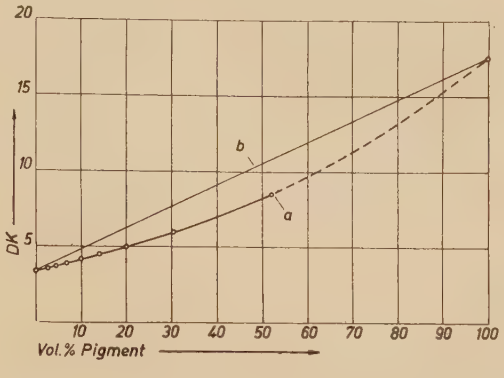


Fig. 12. DK-Werte für gewöhnliche Bleimennige.
a) gemessen ○○○○
b) berechnet nach der arithmetischen Mischungsregel.

Auch die Anwendung der Formel[16]) für spezifische Polarisation[17]), die häufig für Mischkörper benutzt wird, führt zu keinem befriedigenden Ergebnis, wie Fig. 13a zeigt.

Ebensowenig führt die rein volumenmäßige Berechnung[18]) ($v_1 + v_2 = 1$) mit Hilfe des Ausdrucks $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ zur Übereinstimmung mit den praktisch gefundenen Werten (Fig. 13b). Die Abweichungen (ΔP) der gefundenen Werte von den durch Rechnung ermittelten sind stets zu groß, als daß man annehmen dürfte, die entstandenen Differenzen seien auf einen Oberflächeneffekt zwischen Pigment und Leinöl (wie z. B. auf eine Adsorptionserscheinung) zurückzuführen. Eine Bestätigung dafür, daß zur Erklärung der so ermittelten Abweichung kein Oberflächeneffekt in Frage kommt, liefert der Vergleich der bei der Solutiermennige (ΔP_1) und der roten gewöhnlichen Mennige (ΔP_2) gefundenen Abweichungen. Das gleiche Volumen Solutiermennige hat etwa die fünffache Oberfläche von der roten gewöhnlichen Mennige (mikroskpisch ermittelt); die Abweichung müßte demnach bei der Solutiermennige auch etwa 5mal so groß sein.

[16]) S. Lee und Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 194 (1938).

[17]) Spez. Polarisation:

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} \cdot \frac{1}{d_m} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{g_1}{d_1} + \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{g_2}{d_2}. \quad (7a)$$

ε = Dielektrizitätskonstante; g = Gewichtsanteil; d = Dichte.

[18]) $$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} + v_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}. \quad (7b)$$

v = Volumenanteil.

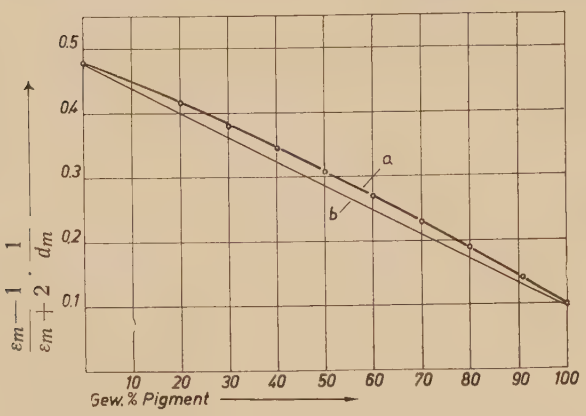


Fig. 13a. Der Ausdruck $\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} \cdot \frac{1}{d_m}$
für gewöhnliche Bleimennige.
a gemessen ○○○○
b berechnet.

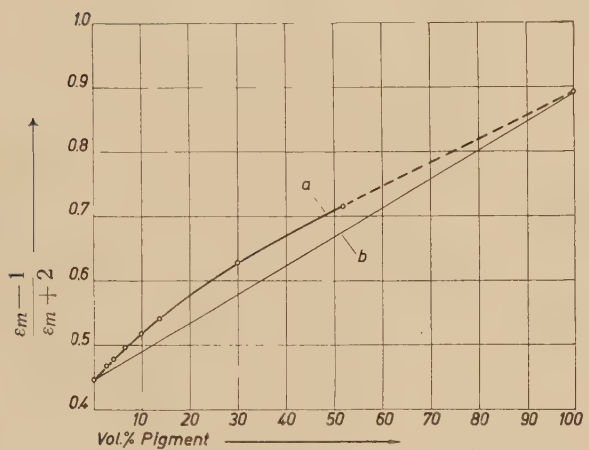


Fig. 13b. Der Ausdruck $\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2}$
für gewöhnliche Bleimennige.
a) gemessen ○○○○
b) berechnet.

Tabelle III.

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + v_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} + \Delta P.$$

ΔP = Abweichung.

Vol.-Proz. Pigment	ΔP_1 für Solutier-mennige	ΔP_2 für rote, gewöhnliche Mennige
40	0,0565	0,0645
30	0,0563	0,0628
20	0,0478	0,0538
10	0,0316	0,0339

Wie aus Tabelle III, in der von der Gleichung (7b) Gebrauch gemacht wird, ersichtlich, sind jedoch die Abweichungen praktisch gleich groß, also kann die Oberfläche für die Abweichungen nicht verantwortlich gemacht werden.

Die beiden genannten Mischungsregeln sind also nicht geeignet, die DK einfacher Mischkörper richtig wiederzugeben.

Grundvoraussetzung für weitere Arbeiten und besonders für solche über weniger einfache Mischkörper, bei denen man Schlußfolgerungen aus der Abweichung der Messung vom Rechenergebnis ziehen will, ist aber eine Mischungsformel, die die DK einfacher Mischkörper einwandfrei wiedergibt.

Diese eigentlich selbstverständliche Tatsache ist leider zuweilen nicht genügend beachtet worden. Besonders bei der Berechnung bzw. Auswertung der DK eines Mischkörpers ist die Gefahr groß, einen ungeeigneten Ansatz zu benutzen, zumal das Problem der DK eines Mischkörpers noch nicht ausreichend gelöst ist und keine universell gültige Mischungsregel existiert. Das scheint verwunderlich, wenn man erfährt, daß sich die Physiker schon seit über 100 Jahren[19]) mit dem Problem der Mischungsregel für Stoffeigenschaften, die der DK verwandt sind, befassen.

b) Die Dielektrizitätskonstante als vektorielle Größe.

Der Grund, warum die aufgestellten Gleichungen so häufig den Tatsachen nicht gerecht werden, und warum die Ergebnisse verschiedener Forscher so häufig voneinander abweichen, liegt z. T. in den verschiedenen Voraussetzungen, die für die Berechnung der Mischungen gemacht wurden, hauptsächlich aber darin, daß die DK als vektorielle Größe nicht einfach zu behandeln ist. Skalare Eigenschaften gehen in den Mischkörper nach den einfachen Regeln der Gesellschaftsrechnung ein (z. B. spezifisches Gewicht), nicht aber die Eigenschaften der DK. Diese ist ebenso wie die spezifische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Diffusion von der Richtung der einwirkenden Kraft abhängig, und die Errechnung einer solchen nicht skalaren Eigenschaft eines Mischkörpers erfordert eine anders geartete (häufig überaus schwierige) Rechenweise.

Die DK ist eine Materie-Eigenschaft, die im elektrischen Kraftfeld zur Auswirkung kommt. Stellt man sich einen Plattenkondensator vor, zwischen dessen Belegungen der Reihe nach Substanzen verschiedener Dielektrizitätskonstanten

[19]) Eine der ältesten Arbeiten stammt von Poisson aus dem Jahre 1826. Es ist eine Veröffentlichung über die Theorie des Magnetismus. — S. D. Poisson, Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France **5**, 247 (1826).

gebracht werden, so kann der Kondensator je nach Höhe der Dielektrizitätskonstanten verschieden stark aufgeladen werden. Der Kondensator trägt dann auf seinen Belegungen trotz jeweils gleichen Potentialunterschiedes verschieden große Elektrizitätsmengen. Die DK ist dabei so definiert, daß sie bei festgelegtem Potentialunterschied U direkt proportional der Aufladung (Elektrizitätsmenge e) ist. Es gilt:

$$C_m = \varepsilon C_0 \qquad (1)$$

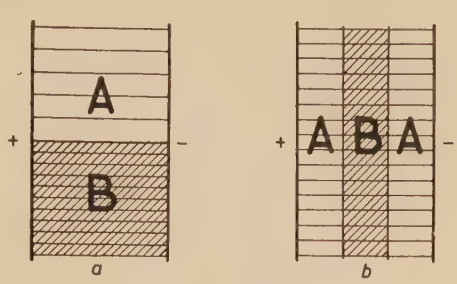
$$C_m = \frac{e}{U} \qquad (8)$$

$$\varepsilon C_0 = \frac{e}{U} \qquad (9)$$

Der Einfluß der verschiedenen, zwischen die Kondensatorbelegung gebrachten Dielektrika rührt daher, daß in diesen durch das angelegte elektrische Feld Verlagerungen der inneren elektrischen Ladungen hervorgerufen werden, und daß dadurch ein sekundäres elektrisches Feld erzeugt wird, welches einen Teil des primären zu kompensieren vermag. Die Verlagerungen hat man sich so vorzustellen, daß im elektrischen Feld die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte der einzelnen Teilchen sich in Richtung der ihnen entgegengesetzt geladenen Kondensatorplatte verschieben, so daß schließlich innerhalb des Dielektrikums in Feldrichtung positive und negative Ladungen einander abwechseln. Je größer nun die DK einer Substanz ist, in um so stärkerem Maße erfolgt diese Ladungsverschiebung, d. h. die DK ist — bestimmte äußere Bedingungen vorausgesetzt — ein Maß für die Dichte der „dielektrischen Verschiebung“[20]) und könnte somit auch als „spezifische dielektrische Verschiebung“ in Analogie zur „spezifischen elektrischen Leitfähigkeit“ bezeichnet werden. In der Tat herrscht rechnerisch völlige Übereinstimmung in der Behandlung der Leitfähigkeit und der dielektrischen Verschiebung. Beide Größen sind vektoriell und hängen in gleicher Weise von der angelegten elektrischen Spannung ab. Die Fig. 14a—d sollen die vorhandene Analogie verdeutlichen.

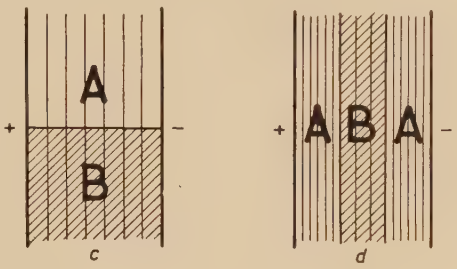
Man erhält so eine anschauliche Vorstellung von dem Wesen der DK bzw. der dielektrischen Verschiebung, und es wird deutlich, warum für die DK analoge Rechnungen gelten wie für die elektrische Leitfähigkeit. Zur Errechnung der DK braucht man in den Gleichungen der elektrischen Leitfähigkeit nur die spezifische Leitfähigkeit durch die DK zu ersetzen und die Ge-

[20]) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. IV, 1, 116 (1932).



a
Stromstärke proportional der spez. Leitfähigkeit. Dielektrische Verschiebung proportional der DK (der „spez. dielektrischen Verschiebung“).

b
Stromstärke unabhängig von der spez. Leitfähigkeit. Dielektrische Verschiebung unabhängig von der DK (der „spez. dielektrischen Verschiebung“).



c
Spannungsabfall (Feldlinienzahl) unabhängig von der spez. Leitfähigkeit. Feldlinienzahl unabhängig von der DK (der „spez. dielektrischen Verschiebung“).

d
Spannungsabfall (Feldlinienzahl) umgekehrt proportional der spez. Leitfähigkeit. Feldlinienzahl umgekehrt proportional der DK (der „spez. dielektrischen Verschiebung“).

(Die Dielektrizitätskonstante, die spez. dielektrische Verschiebung bzw. die spez. Leitfähigkeit der Substanz B sind in diesem Beispiel doppelt so groß wie die der Substanz A.)

Fig. 14.

samtleitfähigkeit durch die dielektrische Verschiebung. Wie bei der Berechnung der Leitfähigkeit von Mischkörpern bildet auch bei der Berechnung der DK das Ohm'sche Gesetz (angewandt auf Parallel- und Reihenschaltung) die Grundlage.

Es mögen folgende Beziehungen gelten:

l = Länge des Körpers;
q = Querschnitt des Körpers;
R = Widerstand;
ϱ = spez. Widerstand;
L = Leitfähigkeit;
λ = spez. Leitfähigkeit
D = dielektrische Verschiebung;
ε = Dielektrizitätskonstante („spez. dielektrische Verschiebung“).

Die Ohm'schen Gesetze lauten dann in ihren gebräuchlichen Fassungen:

Für den Widerstand:

$$R = \varrho \frac{l}{q}. \qquad (10)$$

Für die Schaltung von Widerständen:

Reihenschaltung:

$$R = R_1 + R_2. \qquad (11)$$

Parallelschaltung:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}. \qquad (12)$$

Diese Gesetze lassen sich auf die Leitfähigkeit (L) und analog auf die dielektrische Verschiebung (D) wie folgt übertragen:

$$L = \lambda \frac{q}{l}. \quad (10\,a) \qquad D = \varepsilon \frac{q}{l}. \quad (10\,b)$$

Reihenschaltung:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}. \quad (11\,a) \qquad \frac{1}{D} = \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}. \quad (11\,b)$$

$$\frac{l}{\lambda q} = \frac{l_1}{\lambda_1 q_1} + \frac{l_2}{\lambda_2 q_2}. \qquad \frac{l}{\varepsilon \cdot q} = \frac{l_1}{\varepsilon_1 q_1} + \frac{l_2}{\varepsilon_2 q_2}.$$

Parallelschaltung:

$$L = L_1 + L_2. \quad (12\,a) \qquad D = D_1 + D_2. \quad (12\,b)$$

$$\lambda \cdot \frac{q}{l} = \lambda_1 \cdot \frac{q_1}{l_1} + \lambda_2 \cdot \frac{q_2}{l_2}. \qquad \varepsilon \cdot \frac{q}{l} = \varepsilon_1 \frac{q_1}{l_1} + \varepsilon_2 \frac{q_2}{l_2}.$$

Damit wird das Problem der DK-Berechnung eines Mischkörpers rein physikalisch; der chemische Begriff des Moleküls geht in die Rechnungen nicht mit ein. Das ist für unsere Untersuchungen von besonderem Interesse, denn das Molekulargewicht von höher molekularen Stoffen, wie sie für Kunst- und Anstrichstoffe typisch sind, ist nicht genau definiert, und von einem Molekulargewicht bei Pigmentkörnern zu sprechen, wäre sogar sinnlos.

c) Berechnung der Dielektrizitätskonstanten an Hand von Leitfähigkeitsbetrachtungen.

Über die DK-Berechnung von Mischkörpern ist in der physikalischen Literatur nicht viel zu finden. Es liegt daher nahe — die freilich auch spärlich gesäten — Arbeiten mit heranzuziehen, die sich mit der Leitfähigkeit von Mischkörpern befassen, da ja, wie wir soeben gesehen haben, die rechnerische Behandlung der Leitfähigkeit und der dielektrischen Verschiebung dieselbe ist. Unter den jüngsten Arbeiten befindet sich eine besonders anschauliche von son Frey[21]), in der sich der Autor mit Erfolg bemüht, an Hand einfacher geometrischer Modelle dem Problem der Leitfähigkeit von Mischkörpern näher zu kommen. Diese Anschaulichkeit gab den Hauptanreiz, seine Modellbetrachtungen auf unsere DK-Messungen zu übertragen (übrigens weist son Frey selbst auf die Analogie zwischen DK und spezifischer Leitfähigkeit hin).

son Frey unterscheidet 3 Typen von Mischkörpern:

Typ I: Im Mischkörper befinden sich Stoff A (mit der kleineren Leitfähigkeit) und Stoff B (mit der größeren Leitfähigkeit) „gleichberechtigt" nebeneinander.

Typ II: Im Mischkörper bildet Stoff B (mit der größeren Leitfähigkeit) die kontinuierliche Phase, und Stoff A ist eingestreut.

Typ III: Im Mischkörper bildet Stoff A (mit der kleineren Leitfähigkeit) die kontinuierliche Phase, und Stoff B ist eingestreut.

Von diesen drei Typen interessiert uns besonders Typ III, weil er den Pigment-Öl-Anreibungen entspricht; das Leinöl mit der kleineren DK (Stoff A) ist die kontinuierliche Phase, und das Pigment mit der größeren DK (Stoff B) ist eingestreut.

Zur Durchführung der Berechnung denkt sich son Frey die Gesamtmasse einer homogenen Mischung aus völlig gleichartigen Elementarkörpern aufgebaut — die Idee einer regelmäßigen Aufteilung findet sich schon bei Lord Rayleigh[22]) —, so daß er nur die spezifische Leitfähigkeit (bzw. die Dielektrizitätskonstante) des Elementarkörpers zu errechnen braucht, die der des Gesamtkörpers gleich ist. Der bequemen Rechnung wegen wählt er als Elementarkörper einen Kubus mit den Seitenkanten 1, in den er, um ein möglichst einfaches Modell für Typ III herzustellen, einen kleineren Kubus einbaut, der aus der eingebetteten Substanz besteht (Fig. 15).

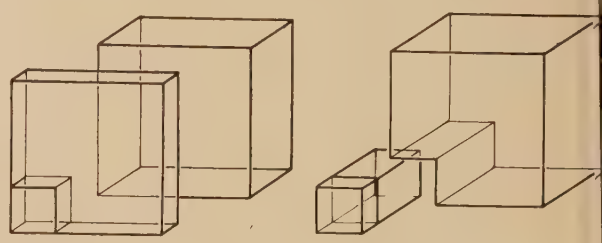


Fig. 15a. Fig. 15b.

[21]) G. S. son Frey, Z. Elektrochem. **38**, 260 (1932).

[22]) Lord Rayleigh, Philos. Mag. J. Sci. **34**, 481 (1892).

Auf diesen Elementarkörper wird nun zur Berechnung der Leitfähigkeit das Ohm'sche Gesetz in einfacher geometrischer Betrachtung angewandt, und da der Kubus die Seitenkante 1 hat, hat man sofort die spezifische Leitfähigkeit (in unserem Falle die DK) vor sich.

Der elektrische Strom trifft senkrecht auf die vordere und damit auch auf die hintere Fläche des Elementarkörpers auf und läuft so parallel zu den vier übrigen Seitenflächen. Um nun das Ohm'sche Gesetz anwenden zu können, muß man den Elementarkörper in Gedanken zerlegen. Dies kann man nach 2 verschiedenen Betrachtungsweisen durchführen: einmal indem man den Körper (durch eine unendlich dünne Scheibe von unendlicher Leitfähigkeit) entlang der senkrecht zur Stromrichtung laufenden Seitenfläche des eingebetteten Kubus zerschneidet (Fig. 15a) und das andere Mal, indem man den Körper durch unendlich dünne isolierende Scheiben entlang der parallel zur Stromrichtung laufenden Seitenflächen des eingebetteten Kubus zerlegt (Fig 15b). Beide Betrachtungsweisen führen, was man vielleicht nicht erwarten sollte, zu voneinander abweichenden Ergebnissen.

Herleitung der son Frey'schen Formeln für Typ III.

Zur Berechnung werden folgende Bezeichnungen eingeführt:

ε_1 = DK der eingebetteten Substanz;
ε_2 = DK der umgebenden Substanz;
ε_0 = DK des Elementarkörpers, obere Grenze;
εu = DK des Elementarkörpers, untere Grenze;
l = Seitenkante des Elementarkörpers, des großen Kubus
s = Seitenkante des eingesprengten kleinen Kubus;
$v_1 = s^3$ = Volumen der eingesprengten Substanz, kleiner Kubus;
$v_2 = (1 - s^3)$ = Volumen der umgebenden Substanz;
$v = v_1 + v_2 = 1$ = Volumen des ganzen Elementarkörpers.

Berechnung der Formel für den Elementarkörper aus Fig. 15a.

Berechnung der vorderen Scheibe (ε_Q): Parallelschaltung der beiden Teilstücke:

$$\varepsilon_Q = \frac{\varepsilon_1 \cdot s^2}{s} + \frac{\varepsilon_2 (1 - s^2)}{s}.$$

Berechnung des ganzen Kubus (ε_0):
Hintereinanderschaltung der vorderen (ε_Q) und der hinteren Scheibe:

$$\frac{1}{\varepsilon_0} = \frac{1}{\varepsilon_Q} + \frac{(1 - s)}{\varepsilon_2 \cdot 1}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 s^2 + \varepsilon_2 - \varepsilon_2^2 s^2}{\varepsilon_2 s + \varepsilon_1 s^2 - \varepsilon_1 s^3 + \varepsilon_2 - \varepsilon_2 s^2 - \varepsilon_2 s + \varepsilon_2 s^3}.$$

Führt man in diese Gleichung

$$\alpha = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \quad \text{d. h.} \quad \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_2}{1 - \alpha}$$

ein, so erhält man:

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_2 (1 - \alpha + s^2 \alpha)}{(1 - \alpha + s^2 \alpha - s^3 \alpha)},$$

bzw. wenn s^3 durch v_1 ersetzt wird:

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_2 (1 - \alpha + \sqrt[3]{v_1^2}\, \alpha)}{(1 - \alpha + \sqrt[3]{v_1^2}\, \alpha - v_1 \alpha)}. \qquad (13)$$

Dieser Wert stellt, wie die Kurven in Fig. 16 zeigen, die obere Grenze der DK-Werte für Typ III dar.

Berechnung der Formel für den Elementarkörper aus Fig. 15b.

Berechnung des herausgeschnittenen Prismas (ε_R): Hintereinanderschaltung des eingebetteten Kubus mit dem hinter ihm liegenden Teilstück der umgebenden Substanz:

$$\frac{1}{\varepsilon_R} = \frac{s}{\varepsilon_1 s^2} + \frac{1 - s}{\varepsilon_2 s^2}$$

$$\varepsilon_R = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 s^2}{\varepsilon_2 s + \varepsilon_1 - \varepsilon_1 s}.$$

Berechnung des ganzen Kubus (εu): Parallelschaltung der beiden großen Teilstücke:

$$\varepsilon u - \varepsilon_R + \frac{\varepsilon_2 (1 - s^2)}{1}$$

$$\varepsilon u = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 s + \varepsilon_1 \varepsilon_2 s^3 + \varepsilon_2^2 s - \varepsilon_2^2 s^3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_1 s + \varepsilon_2 s}.$$

Führt man in diese Gleichung

$$\alpha = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \quad \text{d. h.} \quad \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_2}{1 - \alpha}$$

ein, so erhält man:

$$\varepsilon u = \frac{\varepsilon_2 (1 - s\alpha + s^3 \alpha)}{(1 - s)}$$

bzw. wenn s^3 durch v_1 ersetzt wird,

$$\varepsilon u = \frac{\varepsilon_2 (1 - \sqrt[3]{v_1}\, \alpha + v_1 \alpha)}{(1 - \sqrt[3]{v_1}\, \alpha)}. \qquad (14)$$

Diese Formel bildet die untere Grenze der DK-Werte für Typ III, Fig. 16.

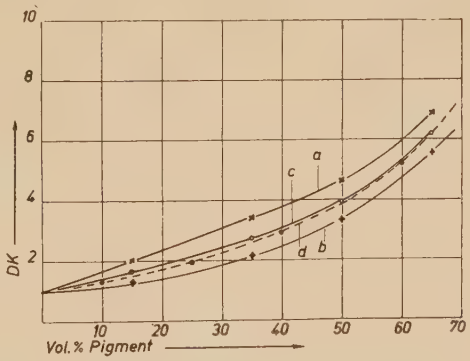


Fig. 16. DK-Werte für das Musterbeispiel, in dem
DK des Pigments 100
DK des Suspensionsmittels 1
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey) ××××
b) untere Grenze für Typ III (son Frey) ++++
c) arithmetische Mittelkurve für Typ III (son Frey) oooo
d) Kugeleinsprengung nach Rayleigh ·····

Wie man sieht, ist bei dieser Betrachtungsweise eine Zunahme der Pigmentkonzentration (v_1) gleichbedeutend mit der Vergrößerung des eingebetteten kleinen Kubus.

Die Abweichung der beiden Ergebnisse für ε_m, nämlich ε_0 und ε_u, beruht auf der Einführung der gedachten (unendlich dünnen, völlig isolierenden bzw. unendlich leitenden) Scheiben, die die Leitfähigkeit und dementsprechend die dielektrische Verschiebung des Gesamtsystems beeinflussen, was das Rayleigh-Maxwell'sche Gesetz in folgender Form zum Ausdruck bringt:

Wenn in einem Leiter oder einem Komplex von Leitern die Leitfähigkeit in irgendeinem einbegriffenen Teil vergrößert wird, steigert sich auch die totale Leitfähigkeit des Systems, wenn nicht der betreffende Teil aus einer unendlich dünnen Scheibe besteht, die zu einer Äquipotentialfläche gehört. Wird anderseits die Leitfähigkeit irgendeines Teiles verringert, wird die totale Leitfähigkeit auch vermindert werden, wenn nicht dieser Teil eine unendlich dünne Scheibe bildet, die nicht von Stromlinien geschnitten wird, d. h. die Scheibe einer Stromlinienfläche angehört.

Dieser verschiedenartige Einfluß der gedachten unendlich dünnen Scheiben ist auf die Stromlinienverzerrungen an den Grenzflächen zurückzuführen, die bei der vorliegenden Betrachtungsweise nicht berücksichtigt werden. Wenn man z. B. an der hinteren Fläche des eingestellten kleinen Kubus den Elementarkubus mit einer unendlich dünnen Scheibe von unendlicher spezifischer Leitfähigkeit zerschneidet, so setzt man stillschweigend voraus, daß in dieser Fläche des Elementarkubus überall das gleiche Potential herrscht. In Wahrheit jedoch ist von der hinteren Fläche des kleinen besser leitenden Kubus das Potential geringer als an der übrigen Fläche.

Da nun Berechnungen, die Stromlinienverzerrungen berücksichtigen, mathematisch überaus schwierig sind und auf der anderen Seite die einfache geometrische Betrachtungsweise die Berechnung sehr anschaulich werden läßt, wird man die geometrische Betrachtungsweise solange bevorzugen, als man nicht auf Feinheiten des DK-Verlaufes Wert legt.

Man erhält also für jeden Körper zwei Werte bzw. für jeden „Mischungs"-Typ zwei Kurven (die DK aufgetragen gegen den Volumenanteil Pigment), von denen die eine bestimmt zu hoch verläuft (wenn nämlich der Schnitt mit der unendlich dünnen Scheibe von unendlich großer spezifischer Leitfähigkeit ausgeführt wird) und die andere bestimmt zu niedrig (wenn der Schnitt mit völlig isolierenden Scheiben ausgeführt wird). Die wahre Kurve verläuft zwischen den beiden Grenzwertkurven, doch genügt diese Eingrenzung für unsere Untersuchungen. Im übrigen zeigen die im folgenden gebrachten eigenen Versuche, daß bei Typ III das arithmetische Mittel aus den Werten beider Kurven der Wahrheit sehr nahekommen muß (son Frey konnte dasselbe bei Leitfähigkeitsmessungen feststellen).

Das zeigt u. a. auch ein Vergleich der so erhaltenen Kurven mit entsprechenden aus der Formel von Lord Rayleigh berechneten (Fig. 16).

Formel von Rayleigh für eingesprengte Kugeln:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{3 v_1}{\frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} - v_1 - 1{,}65 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot v_1^{\frac{10}{3}}} \right] \quad (15)$$

(Der eingesprengte Stoff (Index 1) hat wieder die größere spezifische Leitfähigkeit bzw. DK.) Rayleigh hat seine Formel auf vektoranalytischem Wege unter Berücksichtigung der Stromlinienverzerrungen ermittelt, allerdings nicht für eingesprengte Kuben, sondern für Kugeln. Dies dürfte aber keinen allzu großen Einfluß haben, da die räumliche Beanspruchung bei Kugeln und Kuben nicht sehr voneinander abweicht. Die Übereinstimmung der Kurven ist für unsere Zwecke genügend und rechtfertigt in ausreichender Weise das angewandte anschauliche, einfache Verfahren.

Als erstes wurde die DK-Konzentrationskurve einer Schwerspat-Leinöl-Anreibung untersucht (Fig. 17). Schwerspat ist völlig inert, und man braucht hier in keinem Falle mit Komplikationen sekundärer Art zu rechnen, die auf das Verhalten der DK des Mischkörpers von Einfluß sein könnten. Fig. 17 zeigt die gefundene Kurve neben den aus der geometrischen Modellbetrachtung abgeleiteten Grenzkurven. Wie man sieht, stimmt das arithmetische Mittel aus diesen Kurven mit den praktisch gefundenen Werten völlig überein.

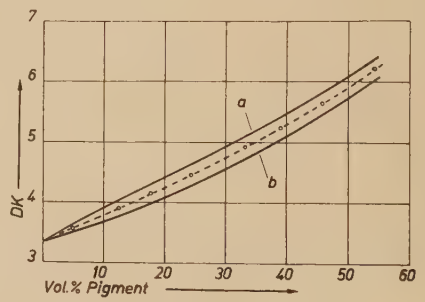


Fig. 17. DK-Werte für Schwerspat
gemessen o o o o
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey);
b) untere Grenze für Typ III (son Frey).

Bevor wir auf das Ergebnis näher eingehen, wollen wir noch die DK-Konzentrationskurven von anderen in Leinöl angeriebenen Pigmenten bringen, nämlich von Zinksulfid („Sachtolith") (Fig. 18), gewöhnlicher Mennige und äußerst hochdisperser Mennige (Solutiermennige) (Fig 19) sowie Zinkoxyd (Zinkweiß) grob und fein (Fig. 20). Die zwei Mennige- und Zinkweißsorten gestatten dabei zugleich einen Schluß auf die Wirkung der Korngrößen zu ziehen.

Man sieht, daß in diesen Fällen die gefundenen DK-Konzentrationskurven mit den rechnerisch ermittelten nicht mehr so gut übereinstimmen.

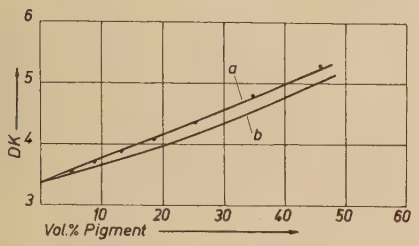


Fig. 18. DK-Werte für Sachtolith
gemessen .....
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey);
b) untere Grenze für Typ III (son Frey).

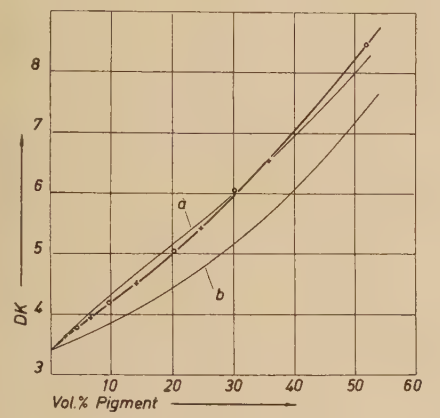


Fig. 19. DK-Werte gemessen an:
gewöhnlicher Bleimennige oooo
Solutiermennige ++++
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey);
b) untere Grenze für Typ III (son Frey).

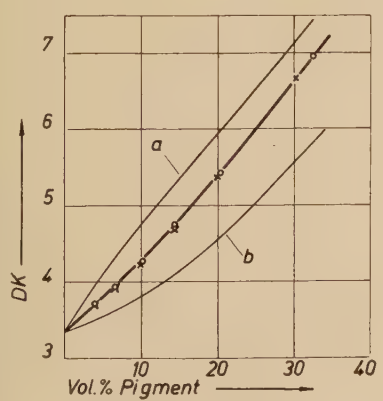


Fig. 20. DK-Werte gemessen an:
Zinkeiweiß „grob“ oooo
Zinkeiweiß „fein“ ××××
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey);
b) untere Grenze für Typ III (son Frey).

Die gefundenen Werte liegen bei den Fig. 18—20 sämtlich höher als das arithmetische Mittel der aus dem Modell berechneten Grenzkurven; die Abweichung wird mit zunehmender Pigmentkonzentration immer deutlicher. Beim Zinkweiß (Fig. 20) ist die Abweichung allerdings nur gering, bei der Mennige (Fig. 19) und beim Zinksulfid (Sachtolith) (Fig. 18) sind die Abweichungen aber schon so stark ausgeprägt, daß unsere bisherigen Betrachtungen ihre Gültigkeit zu verlieren scheinen. Worauf mag diese Unstimmigkeit zurückzuführen sein?

Sollte die verschiedene Dispersität und die dadurch bedingte verschiedene Öladsorption eine Rolle spielen, so müßten die Kurven für die beiden verschiedenen dispersen Mennigesorten und für die beiden verschieden dispersen Zinkweiß-Sorten auch untereinander abweichen. Die Fig. 19 und 20 zeigen aber gleichen Verlauf der DK-Kurven, unabhängig vom Dispersionsgrad des Pigments, d. h. der Grund für die Abweichung zwischen Rechnung und Messung ist nicht bei der Korngröße, sondern anderswo zu suchen. Es kann also schon folgende positive Feststellung gemacht werden: Es ist richtig, daß die Teilchengröße in den Gleichungen zur Errechnung der DK von Mischkörpern nicht erscheint.

d) Einfluß der Pigmentform.

Anders als mit der Größe des Pigmentkorns steht es mit seiner Gestalt. Wie die Form der eingesprengten Teilchen nicht ohne Einfluß auf die spezifische Leitfähigkeit eines Mischkörpers sein kann, so muß die Form (wegen der Analogie zwischen Leitfähigkeit und dielektrischer Verschiebung) auch die DK eines Mischkörpers wesentlich beeinflussen.

Betrachtet man unter dem Mikroskop Verschnittspat, so sieht man, daß die einzelnen Pigmentkörner aus regellosen Bruchstücken bestehen, denen keine ausgesprochene Form zukommt. Anders verhält es sich dagegen mit der Mennige. Bei der roten gewöhnlichen Sorte sind die einzelnen Pigmentkörner im Gegensatz zum Verschnittspat abgeflacht und länglich. Bei der äußerst feinen Solutiermennige kann man freilich die Form nicht mehr so genau erkennen, aber dann und wann kann man beobachten, wie sich ein Körnchen in der Öldispersion überschlägt und dabei einen schmaleren Querschnitt zu erkennen gibt. Die Formen der gewöhnlichen Mennige und der Solutiermennige sind also einander gleich oder zumindest doch sehr ähnlich. Beim Zinkweiß und beim Sachtolith ist es nicht mehr möglich, eine Form festzustellen.

Wenn man bedenkt, daß die Formel von son Frey für eingebettete Kuben hergeleitet wurde und Verschnittspat mit seinen annähernd kubusförmigen Pigmentteilchen der berechneten Formel entspricht, während Mennige mit ihren länglichen und abgeplatteten Pigmentkörnern von der berechneten Kurve abweicht, so liegt der Verdacht nahe, daß die Ursache der zu klärenden Abweichung die im Mikroskop beobachtete verschiedene Form der Pigmentteilchen ist. Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich nun kontrollieren, denn wenn die Annahme zutrifft, so muß die Abweichung dann besonders groß sein, wenn auch die Pigmentteilchen in ihrer äußeren Form besonders stark von der Kubus- (oder Kugel)-Form abweichen. Es müßte also beispielsweise ein nadelförmiges Pigment einen völlig anders gearteten Kurvenzug ergeben. Fig. 21 zeigt die DK-Konzentrationskurve eines solchen Pigments, nämlich des nadelförmigen, monoklinen Bleichromats. Zum Vergleich diene die DK-Konzentrationskurve von Zinkweiß (Fig. 20), das etwa die gleiche DK wie das Bleichromat hat.

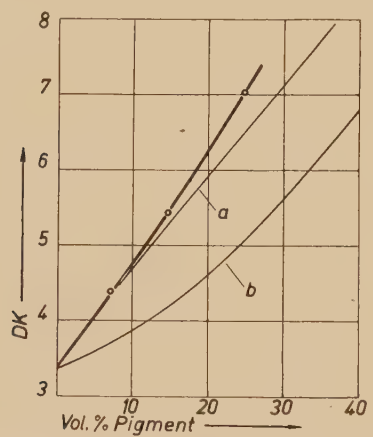


Fig. 21. DK-Werte für monoklines Bleichromat
gemessen o o o o
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey);
b) untere Grenze für Typ III (son Frey).

Man sieht, die Kurven verlaufen sehr verschieden. Beim Bleichromat ist die Abweichung von der für Typ III berechneten Kurve ganz ungewöhnlich groß. Was theoretisch zu fordern war, ist so auch praktisch bestätigt: Die äußere Form der einzelnen Pigmentkörner ist auf die DK des Gesamtsystems unzweifelhaft von ganz wesentlichem Einfluß.

Der benutzte Ansatz für Typ III (für völlig in Öl eingebettete Kuben) verliert also mit zunehmender Abweichung der äußeren Pigmentform von der Kugel- oder Kubenform seine Gültigkeit, und es erhebt sich die Frage, welchen Ansatz man bei einer von der Kugelform abweichenden Form benutzen muß.

Bei einer Pigment-Öl-Suspension mit kugligen oder kubusartigen Pigmentteilchen ist jedes Pigmentkorn an jeder Stelle der Oberfläche von ungefähr gleich dicker Ölschicht umgeben. Wenn jetzt die Form der Teilchen immer mehr von der raumsymmetrischen Form abweicht, beispielsweise immer langgestreckter wird, dann werden die Pigmentkörner anfangen, sich gegenseitig zu berühren, ja schließlich werden sie ein wahres Netz bilden; d. h. aber, daß wir dann nicht mehr Typ III vor uns haben, sondern Typ I, in dem die beiden Stoffe A und B „gleichberechtigt" nebeneinander vorliegen (vgl. S. 254).

Als Elementarkörper für diesen Typ nimmt son Frey wieder einen Kubus mit der Kantenlänge 1, nur enthält dieser jetzt nicht mehr einen kleinen hineingestellten Kubus wie bei Typ III, sondern drei senkrecht aufeinander stehende Parallelepipeden mit quadratischer Grundfläche

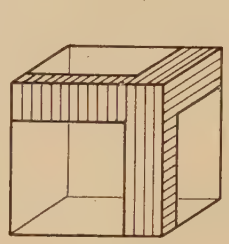


Fig. 22

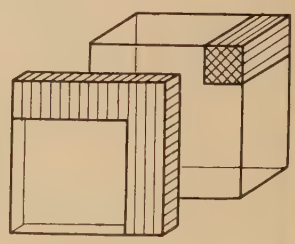


Fig. 22a

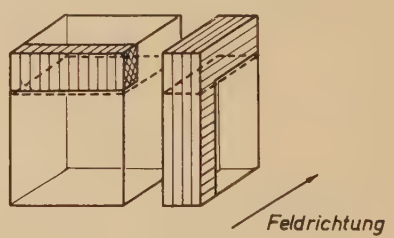


Fig. 22b

(Fig. 22). In diesem Körper sind in der Tat die Stoffe A und B völlig „gleichberechtigt"; beide sind analog gebaut, und beide bilden, jeder für sich, ein zusammenhängendes Ganzes.

Baut man in geeigneter Weise viele solche Elementarkörper über- und nebeneinander, so erhält man eine Gesamtmasse mit zwei ineinander geschachtelten, völlig selbständigen, d. h. gleichberechtigten dreidimensionalen Gittern.

Zur Berechnung der DK des Elementarkörpers und dadurch auch der Gesamtmasse wird

wieder das Ohm'sche Gesetz in gleicher einfacher geometrischer Betrachtung angewandt, wie wir es beim Elementarkubus von Typ III getan haben. Wieder müssen wir zur Durchführung der Rechnung den Elementarkörper in Gedanken zerlegen. Auf Grund des komplizierten Baues dieses Elementarkörpers gibt es nun aber nicht nur zwei, sondern mehrere Aufteilungsmöglichkeiten. son Frey hat allerdings nur eine einzige berücksichtigt — warum, ist uns nicht verständlich —, und zwar die Aufteilung durch den Schnitt mit der unendlich leitenden Scheibe, der den Körper senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien zerlegt (Fig. 22a). Es wird so erst alles, was möglich, parallel und dann die beiden Teilstücke in Reihe geschaltet. Das Ergebnis bildet die obere Grenze für Typ I. Legt man dagegen den Schnitt parallel zu den Kraftlinien, unter Einführung unendlich dünner, völlig isolierender Scheiben, so erhält man die untere Grenze, vorausgesetzt, daß die Teilstücke in der Reihenfolge: erst Reihenschaltung, dann Parallelschaltung berechnet werden (Fig. 22b). (Bei umgekehrter Reihenfolge in der Berechnung der Teilstücke ergeben sich etwas höhere Werte.)

Die entsprechend dem für die Kugeleinstreuung angeführten Beispiel durchgeführten Berechnungen führen zu den folgenden Formeln für die obere und die untere Grenze von Typ I:

Es mögen bedeuten:

$$a = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1},$$

s = Seitenkante der Parallelepipede des Stoffes mit der DK: ε_1,

$$v_1 = 3\,s^2 - 2\,s^3.$$

Dann ist die obere Grenze:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_1 \frac{1 - a\,(2 - 2\,s) + a^2\,(1 - 2\,s + 2\,s^3 - s^4)}{1 - a\,(2 - 2\,s + 3\,s^2 - 2\,s^3)}, \quad (16)$$

und die untere Grenze

$$\varepsilon_b = \frac{\varepsilon_1}{1 - a\,s}\left[1 - a - (a - a^2)\,s + (3\,a - 2\,a^2)\,s^2 - (2\,a - a^3)\,s^3\right]. \quad (17)$$

Die sich aus diesen beiden Formeln für $\varepsilon_1 = 100$ und $\varepsilon_2 = 1$ ergebenden Kurven zeigt Fig. 23. Beide Kurven weichen recht erheblich voneinander ab, und es erhebt sich wieder die Frage, welchen Wert man für die vorliegenden Untersuchungen als wahren Wert annehmen soll. Jedenfalls kann als Tatsache festgehalten werden, daß die untere Grenze von Typ I unter allen Umständen deutlich höher liegt als die obere Grenze von Typ III.

Rayleigh hat nicht nur für eingebettete Kugeln, sondern auch für unendlich lange Kreiszylinder Formeln auf vektoranalytischem Wege ermittelt. Da man nun Kreiszylinder in guter Annäherung quadratischen Prismen gleichsetzen kann, ist es möglich, die Zylinderformeln zum Vergleich mit heranzuziehen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob man auch dieses Mal, wie bei Typ III, mit Hilfe seiner Ergebnisse der Antwort näherkommt. Rayleigh hat nämlich seine Berechnungen nicht für homogen verteilte Kreiszylinder hergeleitet, d. h. für eine Mischung, in der die Kreiszylinder in allen drei Dimensionen in gleicher Anzahl vorhanden sind, sondern nur für solche Zylinder, die in Äquipotentialflächen senkrecht zum elektrischen Felde angeordnet sind. Diese Formel von Rayleigh lautet:

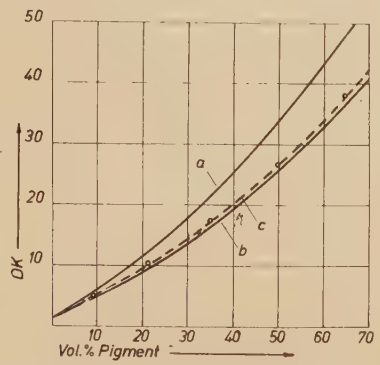


Fig. 23. DK-Werte für das Musterbeispiel, in dem
DK des Pigments 100
DK des Suspensionsmittels . . . 1
berechnet:
a) obere Grenze für Typ I (son Frey);
b) untere Grenze für Typ I (son Frey);
c) Typ I, aus Formeln von Rayleigh oooo

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2\left[1 - \frac{2\,v_1}{\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} + v_1 - 0{,}3058\,\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}\cdot v_1^4}\right]. \quad (18)$$

Die Zylinder in Stromrichtung, für die das Newtonsche Gesetz bzw. das Ohm'sche Gesetz für Parallelschaltung gilt, fehlen also. Zur Berechnung des son Frey'schen Modellkörpers mit Hilfe der Formeln von Rayleigh muß man daher aus den Elementarkörpern das in Stromrichtung liegende Prisma herausschneiden, den Rest nach der Formel von Rayleigh (entsprechend den volumenmäßigen Anteilen) berechnen und nun diesen Teil dem Prisma parallel schalten, d. h. das herausgeschnittene Prisma wieder einfügen. Durch das Einfügen des Prismas ändern sich aber weiter auch die Stromlinienverzerrungen, doch wird diese Änderung in der Gleichung nicht berücksichtigt. Darin liegt der Grund, warum der Vergleich der geänderten Rayleigh-Formel für Zylinder mit den aus unseren Modellbetrachtungen gewonnenen Grenzkurven nicht ganz einwandfrei ist. Immerhin ist nicht uninteressant, daß die mit Hilfe der abgeänderten Rayleigh'schen Gleichung errechneten Werte dieses Mal nicht in der Mitte zwischen den beiden Grenzkurven, sondern dicht bei der unteren Grenzkurve liegen (Fig. 23). Ob die untere Grenze aber wirklich als wahre Kurve für die DK des Mischkörpers angesehen werden kann, ist damit, wie gesagt, noch nicht bewiesen.

Vergleicht man diese untere Grenze mit den für die Bleichromatanreibung gefundenen Werten

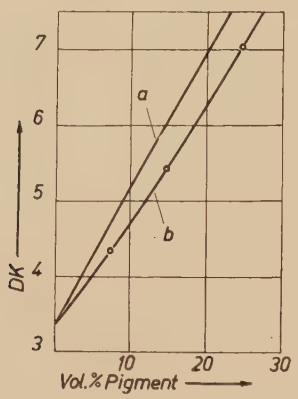


Fig. 24. DK-Werte für monoklines Bleichromat
gemessen o o o o
berechnet:
a) obere Grenze für Typ I (son Frey);
b) untere Grenze für Typ I (son Frey).

(Fig. 24), so kommt man zu einem überraschenden Ergebnis: Die Bleichromatwerte liegen genau auf dieser Kurve. Es ist hierdurch eine Bestätigung dafür erbracht, daß die Annahme der sich überschneidenden Nadeln berechtigt ist, d. h. die Annahme einer netzartigen Durchsetzung des Öles durch langgestreckte Pigmentteilchen.

Abermals kann man mit aller Sicherheit aussagen, daß die Form der Teilchen die DK des Gesamtsystems ausschlaggebend beeinflußt und die Abweichung der DK-Konzentrationskurve von der Kurve für eingebettete Kuben (Typ III) um so größer ist, je mehr die Form des einzelnen Pigmentkorns von der Kubusform abweicht. Bei den untersuchten Pigmenten nimmt demnach die Abweichung von der Kubusform in der Reihenfolge zu: Zinkweiß, Mennige, Sachtolith, Bleichromat (monoklin). Über die Gestalt der Pigmente Zinkweiß und Sachtolith, die im Mikroskop nicht mehr zu erkennen war, kann man also mit Hilfe der dielektrischen Messungen Aussagen machen.

Gibt es eine Möglichkeit, diese Aussage noch auf anderem Wege zu bekräftigen?

Die Übereinstimmung der Gesetze für die Leitfähigkeit und die DK führen notwendig zu folgender Forderung: Die Pigmentsuspension muß immer dann im strömenden Zustand eine andere DK als in Ruhe haben, wenn die suspendierten Pigmentteilchen asymmetrische Form haben. Die Messung erfolgt dann nämlich nicht mehr an einer Suspension von in Öl wahllos verteilten Pigmentkörnern, sondern an einer Suspension von solchen Pigmentteilchen, die (infolge ihrer Asymmetrie) durch die Strömung mehr oder weniger ausgerichtet sind. Die Ausrichtung bringt aber ein Überwiegen der Quer- oder Parallelstellung im elektrischen Feld mit sich, d. h. eine Verminderung oder Vergrößerung der DK (Überwiegen der Reihen- oder Parallelschaltung). Durch Untersuchung der DK im strömenden Zustand sind wir also in der Lage, unsere oben gemachte Aussage zu prüfen, d. h. ob z. B. das Zinkweiß, dessen Teilchenform im Mikroskop nicht mehr deutlich zu erkennen ist, tatsächlich von der Kugel- (oder Kubus)-Form merklich abweicht oder nicht.

Bei unseren Untersuchungen stand das elektrische Feld senkrecht zur Strömungsrichtung. Da die Teilchen bestrebt sind, sich in Strömungsrichtung auszurichten, müssen wir DK-Werte erwarten, die niedriger sind als die in Ruhe gefundenen. Zwei qualitative Versuche haben wir vorgenommen: einen Kontrollversuch mit der im Mikroskop gut erkennbaren gewöhnlichen Mennige und einen Versuch mit Zinkweiß, dessen Teilchenform im Mikroskop nicht mehr ausreichend zu erkennen ist. In der Tat ist der Effekt einwandfrei zu bemerken! Der Orientierungseffekt war beim Zinkoxyd (Zinkweiß) geringer als bei der Mennige, ganz entsprechend den Abweichungen der gefundenen DK-Konzentrationskurven von der modellmäßig errechneten Kurve. (Die Teilchengestalt, die sich bemerkbar macht, ist die der Suspensionsteilchen! Diese brauchen nicht identisch mit den Primärteilchen zu sein, können vielmehr auch aus Agglomeraten von Primärteilchen bestehen[23]).) Das Leinöl selbst (ohne Pigment) zeigt auch bei starker Strömung keine Veränderung der DK (s. Tabelle IV).

Tabelle IV.

Untersuchte Verteilung	DK-Abnahme bei Strömung
15 Vol.-Proz. Mennige 85 Vol.-Proz. Leinöl	—0,095
10 Vol.-Proz. Zinkweiß, grob 90 Vol.-Proz. Leinöl	—0,019
Leinöl	0,000

Zur Beurteilung des gefundenen Effekts ist zu beachten, daß die Versuche bei der kleinen Schergeschwindigkeit von nur etwa 10 sec^{-1} ausgeführt wurden.

Zwei Platten mögen sich im Abstand von 0,1 cm befinden, und dazwischen möge die Farbanreibung sein. Wird jetzt die eine Platte mit der Geschwindig-

[23]) Zur Vervollständigung sei angegeben, daß auf der Trichtermühle angeriebene Farben zur Verwendung gelangten.

keit von 1 cm pro Sekunde fortgezogen, so wirkt auf die Farbe die Schergeschwindigkeit 10 sec^{-1}. Diese bezieht sich nämlich auf die Einheit des Plattenabstandes: 1 cm.

Man könnte vielleicht einwenden, wir hätten beim Bleichromat einen Sonderfall mit langen sich überschneidenden Nadeln untersucht, während in der Mehrzahl der Fälle kurze Nadeln vorliegen. Diese würden sich aber wenig oder gar nicht überschneiden, und bei diesen könnte daher auch möglicherweise der Anstieg der DK mit der Konzentration genau so flach wie bei Kugeln oder Kuben verlaufen. Auch für einen solchen Fall läßt sich ein Modell konstruieren, mit dessen Hilfe man sich ein Bild vom DK-Konzentrationsverlauf von Suspensionen sich grundsätzlich nicht überschneidender Nadeln machen kann. Der Elementarkörper dieses Modells besteht aus einem Kubus, der in 27 Unterkuben unterteilt ist. Jeder Unterkubus enthält nur ein Prisma (Nadel), dessen Länge gleich der Länge dieses Unterkubus ist. $18 = {}^2/_3 \cdot 27$ Unterkuben enthalten das Prisma quer zum elektrischen Feld (9 waagerecht, 9 senkrecht), und $9 = {}^1/_3 \cdot 27$ Kuben enthalten das Prisma parallel zur Feldrichtung. Die Unterkuben sind im großen Kubus derart gleichmäßig verteilt, daß dieser in allen drei Richtungen dieselbe dielektrische Verschiebung (oder wenn man will, Leitfähigkeit) besitzt, d. h. wie die früheren Modellkuben elektrisch isotrop ist (Fig. 25).

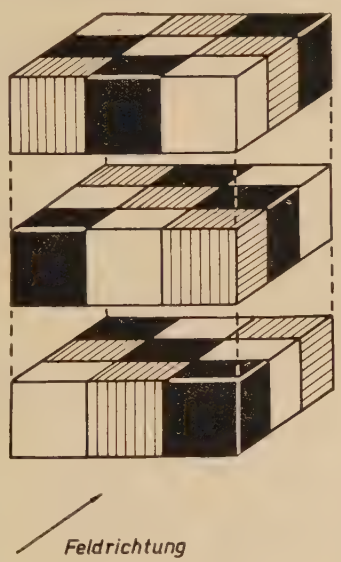


Fig. 25

Errechnet man nun nach dem Ohm'schen Gesetz die Leitfähigkeit, d. h. in unserem Falle die DK, so erhält man wieder zwei Grenzkurven, die dieses Mal allerdings sehr stark voneinander abweichen. Obwohl nun die obere Grenzkurve sicher wesentlich zu hoch verläuft, die untere sicher wesentlich zu tief, zeigt der Vergleich mit der Kubuskurve aber doch, daß selbst diese untere viel zu tief liegende Grenzkurve immer noch etwas höher als die Kubuskurve liegt. Mit anderen Worten: Unter allen Umständen geben Nadeln höhere Werte der DK als Kuben, ja selbst dann noch, wenn man eine Überschneidung der Nadeln willkürlich als ausgeschlossen betrachtet.

Alle bisherigen Ergebnisse sind aus Betrachtungen analog denen von son Frey für die Leitfähigkeit gewonnen. Das Resultat der DK-Messung und ihre physikalische Deutung dürfte dabei zu der Hoffnung berechtigen, hiermit ein Gebiet betreten zu haben, das von allgemeinem Interesse ist. Was für die relativ groben Suspensionen der Pigmente im Öl gilt, muß auch noch im Zwischengebiet der Kolloide Geltung haben (die Teilchengröße geht nicht in die Gleichungen ein!) und gilt aller Wahrscheinlichkeit nach auch noch im Gebiet der Moleküle (allerdings ist hier wieder mit Komplikationen durch gegenseitige Beeinflussung der Molekülfelder zu rechnen). Damit eröffnet sich die Aussicht, mit Hilfe relativ einfacher DK-Messungen wichtige Aussagen über die Form auch solcher Teilchen machen zu können, die sich der direkten Betrachtung entziehen.

Die bisher gefundenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Berechnung der DK von Mischkörpern erfolgt analog der Berechnung der Leitfähigkeit von Mischkörpern.

2. Einfache geometrische Modellbetrachtungen (wie sie son Frey für die Leitfähigkeit von Mischkörpern angestellt hat) führen unter Zuhilfenahme des Ohm'schen Gesetzes zu Gleichungen, die Aussagen über den Typ des Mischkörpers zu machen erlauben.

3. Bei einem aus zwei Stoffen bestehenden Mischkörper wird der DK-Konzentrationsverlauf maßgebend durch die Zuordnung beeinflußt, die die beiden Bestandteile zueinander haben. Es ist nicht gleichgültig, ob beide Bestandteile „gleichberechtigt" sind, oder ob der eine im anderen eingebettet ist (Dispersion).

4. Die Teilchengröße des eingebetteten Bestandteiles ist auf den Verlauf der DK-Konzentrationskurve ohne merklichen Einfluß.

5a. Die Gestalt des eingebetteten Bestandteiles beeinflußt stark den Verlauf der DK-Konzentrationskurve.

5b. Aus der DK-Konzentrationskurve lassen sich Aussagen über die Form des eingebetteten Bestandteiles machen.

6. Ist die Form des eingebetteten Bestandteiles asymmetrisch, so zeigt der Mischkörper im strömenden Zustand eine andere DK als in Ruhe (Orientierungseffekt).

(Ein zweiter Teil folgt.)

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide.

I. Allgemeine Betrachtungen.

Von E. Angelescu (Bukarest, Rumänien).[1])

(Eingegangen am 10. April 1940)

1. Kolloide Systeme sind allgemein charakterisiert:

a) durch die Gegenwart zweier Phasen;

b) durch sehr starke Reduktion der Dimensionen der einen Phase (Wo. Ostwald).

An der Berührungsfläche beider Phasen bildet sich eine elektrische Potentialdifferenz aus, die sich je nach den Umständen in einer Elektroosmose oder Elektrophorese oder gar in einer wahren elektrischen Leitfähigkeit äußert. Die Ursachen der Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen kann auf ganz verschiedenen Vorgängen, je nach der Natur des Kolloides und des Dispersionsmittels, beruhen.

Bei den lyophoben Kolloiden entsteht die elektrische Ladung durch ganz ähnliche Prozesse, wie sie bei der Entstehung der Kontaktpotentiale wirksam sind; hier sind es die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten der beiden Substanzen (Cohen) und die Adsorption von Ionen in den Grenzflächen (Perrin), die die Hauptrolle spielen. Bei den lyophoben Kolloiden ist die gegenseitige Löslichkeit von Kolloid und Dispersionsmittel sehr schwach bzw. null.

Bei den lyophilen Kolloiden ist die elektrische Ladung allgemein auf die elektrolytische Dissoziation von Teilen des Moleküls zurückzuführen, denn der lyophile Charakter beruht auf der gleichzeitigen Existenz zweier Gruppen — den lyophilen und den lyophoben — in den Molekülen des lyophilen Kolloids. Die lyophile Gruppe hat polaren Charakter; sie kann elektrolytisch dissoziieren, besitzt eine große Bindungsenergie und auf Grund dieser Eigenschaften eine ausgesprochene Löslichkeit in Flüssigkeiten mit hoher DK. Die lyophoben Gruppen besitzen nur eine sehr schwache Affinität für diese Lösungsmittel mit der hohen DK; aber sie können sich auf Grund von van der Waals'schen Kräften zusammenlagern. Die Anwesenheit dieser beiden Molekülgruppen verleiht den Molekülen auch eine gewisse Löslichkeit in dem Dispersionsmittel.

Das charakteristischste Beispiel derartiger Kolloide geben uns die Seifen. Die Seifen sind die alkalischen Salze der höheren Fettsäuren. Diese Salze weisen aber erst von einer bestimmten Stelle der homologen Reihen aus kolloide Eigenschaften auf. Die Variation der Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser in Abhängigkeit von der Kettenlänge ist von unserem Gesichtspunkt aus sehr interessant. Die niederen Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propionsäure usw.) sind in jedem Verhältnis in Wasser löslich, während die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, Propan usw.) praktisch hierin unlöslich sind. Die Anwesenheit einer einzigen Karboxylgruppe am Ende einer Kette ist hinreichend, um die Löslichkeit des ganzen Moleküls zu bewirken; allerdings mit der Einschränkung, daß die Kettenlänge nicht zu lang sein darf. Die Löslichkeit der Fettsäuren nimmt mit zunehmender Kettenlänge in der Tat rasch ab. Die höheren Fettsäuren (Myristin, Palmitin-, Stearinsäure) sind praktisch unlöslich in Wasser, was darauf hinweist, daß die Karboxylgruppe nicht mehr hinreicht, die Löslichkeit des gesamten Moleküls in Wasser zu bewirken. Trotzdem ist zufolge der hydrophilen Gruppe wenigstens ein Teil des Moleküls löslich; dies äußert sich in der Bildung monomolekularer Filme auf der Oberfläche von Wasser, in denen die Kohlenwasserstoffketten parallel zueinander orientiert sind.

Durch Substitution des Wasserstoffes durch Alkali wird der lyophile Charakter der endständigen Gruppe dermaßen ausgeprägt, daß das gesamte Molekül in gewissem Sinne löslich wird. Die Auflösung der höheren Fettsäuresalze führt aber nun nicht, wie für die niederen Fettsäuren, zu einer molekularen, sondern vielmehr zu einer kolloiden Dispersion. Die zwischen den Kohlenwasserstoffketten wirksamen van der Waals-schen Kräfte führen zu einer Assoziation der Moleküle und rufen kolloiden Charakter der Moleküle hervor. Die Dimensionen dieser Molekülassoziationen hängen ab:

a) von der Länge und dem Sättigungsgrad der Kohlenwasserstoffkette (dies sind Faktoren, die den hydrophoben Charakter der Radikale bestimmen).

b) von dem Metall in der Karboxylgruppe. (Dies ist der Faktor, der die Löslichkeit und damit den hydrophilen Charakter des Karboxylrestes bedingt.)

[1]) Aus dem Bull. Acad. Romaine **22**, 251 (1940), übersetzt von K. Hoffmann.

c) von den herrschenden experimentellen Bedingungen (Temperatur, Konzentration, zugefügte Substanzen usw.).

Die Absättigung des Karboxyls mit einem Alkalimetall führt nicht nur eine kolloide Löslichkeit, sondern auch eine beträchtliche Erhöhung der Dissoziationskonstanten herbei. In der Tat weisen die Seifenlösungen eine höhere elektrische Leitfähigkeit auf. Systematische Untersuchungen über diesen Punkt, vor allem von Mc Bain und Mitarbeitern (1), haben gezeigt, daß die Zusammensetzung und die Struktur der Seifenmicellen sehr komplexer Natur sind. Stelle z. B. St-Me schematisch das Seifenmolekül dar — St sei der Fettsäurerest und Me das Metallatom im Molekül — so muß man annehmen, daß die Seifenmizelle außer den Anionen St′, die bei der Dissoziation entstehen — auch nichtdissoziierte Seifenmoleküle und Moleküle des Lösungsmittels enthält. Die Micelle besitzt insgesamt auf Grund der Dissoziation eine elektrische Ladung, und sie wird sich im elektrischen Felde wie ein sehr großes Ion verhalten, ein kolloides Ion, dessen Aufbau durch das Schema

$$(St\text{-}Me)_x(H_2O)_m(St')_n$$

versinnbildlicht werden kann.

Das Auftreten nichtdissoziierter Moleküle in den Micellen wird durch den Transport von Metall nach der Anode bei der Elektrolyse wahrscheinlich gemacht (2).

Nach den Vorstellungen von Langmuir (3) und H. Harkins (4) über die Orientierung von Molekülen in Oberflächen muß man annehmen, daß in den Micellen die Anionen St′, mit den aktiven Gruppen nach außen zeigend, orientiert sind, während die Kationen (Me˙) um die Micelle herum die elektrische Doppelschicht ausbilden.

Neben diesen gibt es in den Seifenlösungen auch noch andere Ionen, die auf Grund ihrer vielfach größeren Beweglichkeit imstande sind, den elektrischen Strom zu leiten: die Metallkationen (Me˙) und die bei der Dissoziation der Hydrolyseprodukte der Seifen entstehenden Ionen. Durch Hydrolyse werden Alkalihydroxyd mit den schnellbeweglichen (Me˙)- und (OH′)-Ionen und die unlöslichen Fettsäuren (St-H) gebildet. Anfänglich schrieb man die hohe Leitfähigkeit der Seifenlösungen dessen Hydrolyseprodukten zu, aber die Untersuchungen von Mc Bain und seinen Mitarbeitern (1) haben gezeigt, daß die Rolle der Hydrolyse weniger Bedeutung hat, und daß es vor allem die kolloiden Ionen sind, die die große Leitfähigkeit der Seifenlösungen bedingen.

Die freie Fettsäure wird von den Seifenmolekülen unter Bildung von kolloiden Komplexen von etwa folgendem Schema

$$(St\text{-}Me)_y(St\text{-}H)_z(H_2O)_p$$

adsorbiert.

Nach Mc Bain wären diese Teilchen elektrisch neutral und nehmen infolgedessen an der Stromleitung nicht teil.

Alle diese Ausführungen zeigen, daß der Mechanismus der Stromleitung in lyophilen Kolloiden äußerst verwickelt und nicht so einfach wie in gewöhnlichen Elektrolyten ist.

2. Um die Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad lyophiler Kolloide aufstellen zu können, ist es notwendig, zwischen den Faktoren zu unterscheiden, die die Leitfähigkeit in gewöhnlichen Elektrolyten und in der Lösung von Kolloidelektrolyten bewirken.

Die Faktoren in der Lösung eines gewöhnlichen Elektrolyten sind:

a) Die Anzahl der Ionen, gekennzeichnet durch den Dissoziationsgrad α (Verhältnis zwischen dissoziierten und insgesamt in der Lösung vorhandenen Molekülen).

b) Die elektrische Ladung eines jeden Ions $n \cdot F$ (n die Anzahl der Elementarladungen F).

c) Die Geschwindigkeit der Ionen (u und v) unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen.

Bei den Kolloidelektrolyten müssen mit Rücksicht auf die Rolle der Grenzfläche für die die Leitfähigkeit bestimmenden Faktoren etwas andere Definitionen gewählt werden.

a) Was die Anzahl der geladenen Teilchen anbelangt, so ist darauf hinzuweisen, daß sie nicht mit dem Dissoziationsgrad zusammenhängt — dem Verhältnis von dissoziierten zur Gesamtanzahl — da die Moleküle im Innern der Micellen nicht dissoziieren können. (Was z. B. aus dem Transport von Alkali zur Anode während der Elektrolyse hervorgeht (2).) Deswegen ist es nicht möglich, mit Hilfe der Dissoziationskonstanten die Anzahl der gebildeten Ladungen im kolloiden Zustand zu berechnen, da nur die an der Oberfläche der Micellen befindlichen Moleküle an der Dissoziation teilnehmen, deren Anzahl aber nicht genau zu bestimmen ist.

b) Die von einem Partikel transportierte elektrische Ladung hängt ganz entsprechend ebenfalls von der Gruppierung und der Anzahl der an der Oberfläche befindlichen Moleküle, von der Ausdehnung der Oberfläche und von der Dissoziationskonstanten unter den herrschenden experimentellen Bedingungen ab. Für Vergleichszwecke gleicher kolloider Lösungen ist es aufschlußreicher, an Stelle der Ladung der Partikel die spezifische Ladung, d. h. die pro Gewichtseinheit

transportierte elektrische Ladung zu betrachten. Diese, abhängig von der Anzahl der an der Oberfläche der Micellen befindlichen dissoziierbaren Gruppen, ist abhängig vom Dispersionsgrad und wird mit ihm anwachsen.

c) Bei der Dissoziation werden zwei Arten von Ionen mit verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit gebildet, die gewöhnlichen Ionen mit schwacher Ladung und hoher Beweglichkeit, und die großen kolloiden Ionen mit großer Ladung und geringerer Beweglichkeit. Auch die Beweglichkeit der kolloiden Ionen ist eine Funktion des Dispersionsgrades und nimmt mit ihm zu.

Aus diesen Betrachtungen heraus geht die enge Verbundenheit zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Dispersionsgrad hervor, die mit zunehmendem Dispersionsgrad auf zweierleiWeise zunimmt.

a) Durch die Zunahme der Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche der Micellen nimmt die spezifische Ladung zu.

b) Durch die Verkleinerung der kolloiden Ionen wird deren Beweglichkeit erhöht.

3. Bei den Faktoren, die die elektrische Leitfähigkeit lyophiler Kolloide beeinflussen, ist die Solvatation oder allgemeiner ausgedrückt die Lyosorption von großer Bedeutung.

Flüssigkeiten mit hoher DK bestehen aus polaren Molekülen, die sich im elektrischen Feld orientieren können. Solche Moleküle lagern sich an den Ionen an und vermindern so die potentielle Energie, welche die Ionen zusammenhält. Durch Anlagerung solcher Moleküle wird die potentielle Energie, die die Ionen zusammenhält, herabgesetzt, und dementsprechend erfolgt eine Erhöhung der Dissoziationskonstanten. Diesem Einfluß entspricht eine vergrößerte spezifische Ladung und damit eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Durch die Solvatation nimmt aber gleichzeitig das Volumen der Micellen zu, was sich in einer verkleinerten Beweglichkeit auswirkt, woraus wieder eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit folgt.

Bei lyophilen Kolloiden beschränkt sich die Solvatation aber nicht nur auf die Micellenoberfläche, sondern das Lösungsmittel dringt auch in das Innere der Partikeln ein und wird zu einem integrierendem Bestandteil derselben. (Vgl. das weiter oben angegebene Schema über die Zusammensetzung der kolloiden Seifenmicellen.)

Die Lyosorption übt also zwei gegenteilige Wirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Bei geringer Solvatation wird sich zunächst die die Leitfähigkeit erhöhende Wirkung bemerkbar machen, da schon eine kleine Anzahl angelagerter Moleküle genügt, um die Feldverteilung um die Ionen merklich zu beeinflussen. Mit zunehmender Solvatation jedoch nähert sich dieser Einfluß auf die Feldverteilung einem konstanten Wert, während die Wirkung infolge des Micellanwachsens immer fühlbarer wird. Von einer gewissen Stelle aus wird dann der leitfähigkeitsvermindernde Einfluß überwiegen.

Beide Wirkungen zusammengenommen ergeben einen Maximumverlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von einer die Lyosorption charakterisierenden Variablen.

4. Nach den Vorstellungen von Wo. Ostwald (5) über lyophile Kolloide, von M. Fischer (6) auf die Seifenlösungen angewandt, sind der Dispersionsgrad und die Lyosorption Funktionen, die von der wechselseitigen Löslichkeit von Kolloid und Dispersionsmittel abhängig sind. Für solche Kolloide muß man demzufolge enge Beziehungen zwischen Dispersionsgrad und Lyosorption annehmen. Hierauf fußend wird man den Gang der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion einer Variablen, die den Dispersionsgrad erhöht, voraussehen können.

a) Soweit es sich im System um kolloide Teilchen handelt, wird der dispergierenden Wirkung eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit folgen.

b) Hat die Variable, die den Dispersionsgrad bestimmt, auch eine Erhöhung der Lyosorption zur Folge, so wird die Leitfähigkeit zunächst unter dem dissoziierenden Einfluß stärker, dann, wenn der die Beweglichkeit hindernde Einfluß der Solvatation fühlbar wird, langsamer ansteigen.

c) Erreicht die Teilchendispersion ihren Höchstwert — und sei es selbst eine molekulare Verteilung —, so geht die Leitfähigkeit durch ein Maximum, da mit zunehmender Solvatation die Ionenbeweglichkeit herabgesetzt wird.

Alle diese Voraussagen haben leider nur einen rein qualitativen Charakter, da es nicht möglich ist, zugleich die spezifische Ladung, den Dispersionsgrad und die Dissoziationskonstante des Kolloids unter den herrschenden experimentellen Bedingungen usw. zu bestimmen. Indessen geben uns diese Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Dispersionsgrad die Möglichkeit, gewisse, bisher nicht erklärbare experimentelle Ergebnisse zu interpretieren. Wir wollen uns hier damit begnügen, unter den zahlreichen Beispielen aus der Literatur einige heranzuziehen.

a) Khalenberg und Schreiner (7) finden bei einer Untersuchung der Leitfähigkeit von Seifenlösungen (Na-Oleat, K-Stearat und Palmi-

tat) in Abhängigkeit von der Konzentration, daß der Ostwald'sche Verdünnungssatz hier nicht gültig ist. Bei einer Variation der Konzentration von 1/24 und 1/1024 Mol/Liter finden sie eine Erhöhung der Leitfähigkeit, die die nach Ostwald um das 4fache übertrifft.

Dieser Befund läßt sich jedoch leicht verstehen, sobald man die Änderung des Dispersionsgrades mit der Verdünnung in Betracht zieht. Mit steigender Verdünnung nimmt nämlich der Dispersionsgrad zu, was nach unseren Vorstellungen eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge hat, und zwar

1. weil mehr Moleküle in den Micelloberflächen liegen, die dissoziieren und die spezifische Ladung erhöhen,

2. die kolloiden Ionen kleiner und infolgedessen beweglicher werden.

Dagegen berücksichtigt der Ostwald'sche Verdünnungssatz nur die Zunahme des Dissoziationsgrades mit der Verdünnung und ergibt daher hier einen viel kleineren Effekt als in Wirklichkeit.

b) Kurzmann (8) findet bei einer Untersuchung, daß die molekulare Leitfähigkeit von Gemischen von Seifenlösungen bei 20° viel größer, bei 90° dagegen kleiner ist als die additive Leitfähigkeit der beiden Komponenten.

Dieses Resultat läßt sich verstehen, wenn man den Einfluß einer niederen Seife auf den kolloiden Zustand einer höheren in Rechnung stellt.

In der Tat haben M. Fischer, Laughlin und Hooker (6) sowie Prosch (9) gezeigt, daß der Vorgang der Gelatinierung von Seifenlösungen in erster Linie durch die Komponente bestimmt wird, die das kleinste Gelierungsvermögen besitzt. In Zusammenarbeit mit D. M. Popescu (10) haben wir gefunden, daß die Gelierungstemperatur von Na-Stearat durch Zusatz von Na-Palmitat merklich herabgesetzt wird. Da der Prozeß der Gelatinierung neben anderen vorzugsweise eine Funktion der Teilchengröße ist, so folgt daraus, daß das Palmitat eine dispergierende Wirkung auf die Stearatmicellen ausübt. Diese Hypothese wurde teils von uns (11), teils mit V. Ciortan (12) zusammen durch Messungen der Viskosität von Gemischen in Abwesenheit oder Gegenwart von Kresol bestätigt.

Unter Berücksichtigung der dispergierenden Wirkung der niederen Seife auf die höhere lassen sich die experimentellen Befunde von Kurzmann folgendermaßen erklären:

Bei der unteren Temperatur wird der Dispersionsgrad der kolloiden Seifenlösung unter dem Einfluß der niederen Seife erhöht; diese hat nach unseren Vorstellungen eine erhöhte Leitfähigkeit zur Folge; die Abweichung von der Additivität ist positiv.

Bei der höheren Temperatur sind beide Seifen viel stärker, nahezu molekular dispergiert. Hier macht sich ein weiterer Einfluß bemerkbar: alle beide sind Elektrolyte mit gemeinsamen Kationen; entsprechend wird nach dem Massenwirkungsgesetz ihr Dissoziationsgrad herabgesetzt, d. h. die Abweichung von der Additivität wird negativ.

c) Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Seifen (13) in Gegenwart von anorganischen Elektrolyten haben ebenfalls Abweichungen von der Additivität gezeigt; aber diese Abweichungen haben ein anderes Vorzeichen als die von Seifengemischen bei niederen Temperaturen: Die gefundene Leitfähigkeit ist kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Von einer bestimmten Elektrolytkonzentration an wird die Leitfähigkeit durch Zusatz von Seifen nicht mehr erhöht, d. h. die Gegenwart von Seifen ist nicht mehr fühlbar.

Man kann diese Feststellung unter Berücksichtigung des Einflusses von Elektrolyten auf den kolloiden Zustand von Seifen erklären.

Dieser besteht darin, daß er den Dissoziationsgrad der hydrophilen Gruppe COO-Me herunterdrückt und zugleich die Löslichkeit in Wasser herabsetzt. Daraus folgt eine Verringerung der Löslichkeit der Seife insgesamt und damit eine Verkleinerung des Dispersionsgrades, was wiederum — nach den oben entwickelten Vorstellungen — eine Verkleinerung der elektrischen Leitfähigkeit im Gefolge hat. Übersteigt die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten des Kolloides eine gewisse Grenze, so wird die Eigenleitfähigkeit des Kolloids so klein, daß sie neben der großen Leitfähigkeit des Elektrolyts nicht mehr nachgewiesen werden kann. Sie liegt dann in der Größenordnung der Versuchsfehler.

Indessen ist der Einfluß des Elektrolyten auf die Seifen von viel verwickelterer Natur, und es müssen auch noch andere Faktoren berücksichtigt werden. Der Einfluß auf den Dispersionsgrad stellt nur eine Seite der Erscheinung dar. Jedoch kann man schon durch Berücksichtigung des Einflusses auf den Dissoziationsgrad und den Dispersionsgrad den Sinn der Abweichung von der Additivität angeben.

5. In den angegebenen Beispielen ist es sehr schwierig, den Einfluß der Lyosorption auf die elektrische Leitfähigkeit des Kolloids zu veranschaulichen. Um diesen unter den gegebenen Bedingungen zu erkennen, ist es vielmehr notwendig, ein System zu wählen, bei dem man die

Lyosorption um den Dispersionsgrad bei konstant gehaltener Temperatur und Konzentration variieren kann.

Wir haben (11) auch unter Mitarbeit von D. M. Popescu (14) oder V. Ciortan (15) in Untersuchungen über den kolloiden Zustand von Seifen—Kresol-Wassergemischen gezeigt, daß die Kresolseifen ein System darstellen, bei dem sich bei konstanter Temperatur und Konzentration der Dispersionsgrad und die Solvatation variieren lassen.

Setzt man Kresol zu einer Seifenlösung zu, so werden die ein elektrisches Moment besitzenden Kresolmoleküle von dem elektrischen Feld der Micelle angezogen, und es wird demzufolge eine Solvatation der kolloiden Ionen stattfinden. Da das Kresol aber eine ausgesprochene Affinität zu den Kohlenwasserstoffgruppen besitzt und in Seife löslich ist, werden die Moleküle nicht ausschließlich auf der Micelloberfläche bleiben, sondern auch in das Innere der Micellen eindringen. Die Kohlenwasserstoffgruppen werden in Gegenwart von Kresol wasserlöslicher, wodurch der Dispersionsgrad der Kolloidpartikel erhöht wird, da der Gegensatz zwischen den beiden Gruppen im Seifenmolekül verringert wird.

Der Zusatz von Kresol zu Seifenlösungen stellt mithin ein Mittel dar, zugleich den Dispersionsgrad und die Solvatation der Seifenmicellen zu variieren.

Untersuchungen der Viskosität haben uns gezeigt, daß die verschiedenen Isomeren (Ortho-, Meta- und Parakresol) den Dispersionsgrad in ziemlich gleichem Ausmaß beeinflussen, wohingegen sie große Unterschiede in der Solvatation hervorrufen. Die Solvatation ist beim Parakresol am größten, dann folgt die des Meta-, während das Orthokresol am schwächsten wirkt. Dies verschiedenartige Verhalten der drei Isomeren in ihrem Einfluß auf Solvatation und Dispersionsgrad ermöglicht es uns in gewissem Ausmaß, den Einfluß von Dispersionsgrad und Solvatation auf die Leitfähigkeit voneinander zu trennen. Wir brauchen nur die Variation der Leitfähigkeit von Seifenlösungen in Gegenwart der 3 Isomeren zu untersuchen; die Lösungen haben dann alle annähernd gleichen Dissoziationsgrad, während die Solvatation sehr verschieden ist.

Diese Überlegungen zeigen, daß mit Kresol versetzte Seifenlösungen ein sehr geeignetes Objekt sind, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von ihrem Dispersionsgrad und ihrem Solvatationszustand festzustellen. Wir haben systematische Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen verfolgt und werden in den folgenden Arbeiten die wesentlichsten Versuchsergebnisse veröffentlichen.

Schrifttum.

1. Mc Bain und seine Schüler haben eine sehr große Anzahl von Arbeiten über die elektrische Leitfähigkeit und die Konstitution von Seifenlösungen veröffentlicht. Es ist hier unmöglich, eine vollständige Aufzählung dieser Arbeiten zu geben; es sollen hier nur einige Abhandlungen und Monographien angeführt werden, wo der Inhalt und die Bibliographie dieser Arbeiten zu finden ist; z. B.: Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1931); Bogue, Chimie colloidale (Paris 1928); Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden 1932).
2. Leetens, Z. Dtsch. Öl- u. Fettind. **43**, 50 (1923).
3. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
4. Harkins, Brown und Davies, J. Amer. chem. Soc. **39**, 354 (1917); Harkins, Davies und Clark, J. Amer. chem. Soc. **39**, 541 (1917).
5. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **11**, 230 (1912).
6. M. H. Fischer, Laughlin und Hooker, Kolloidchem. Beih. **15**, 1 (1922).
7. Khalenberg und Schreiner, Z. physik. Chem. **27**, 552 (1898).
8. Kurzmann, Kolloidchem. Beih. **5**, 427 (1914).
9. Prosch, Z. Dtsch. Öl- u. Fettind. **42**, 410 (1922).
10. E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **66**, 175 (1934).
11. E. Angelescu, Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada (Madrid 1934), Tomo II; E. Angelescu, Atti del X Congresso Internazionale di Chimica Roma Vol. II, 77 (1938).
12. E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **32**, 304 (1938).
13. Goldschmidt und Weissmann, Z. Elektrochem. **18**, 380 (1912); Kurzmann, loc. cit. unter 8; Arndt und Schiff, Kolloidchem. Beih. **6**, 201 (1914).
14. E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930).
15. E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164, 304 (1938); **89**, 47 (1939).

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad der lyophilen Kolloide.

II. Die Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stereatlösungen in Gegenwart von ortho-Kresol.

Von E. Angelescu und A. Woinarosky.[1]) (Eingegangen am 8. Juni 1940)

Zur Erhärtung der Folgerungen, die wir aus den in der voranstehenden 1. Mitteilung entwickelten Betrachtungen über die wahrscheinlichen Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad und der Solvatation lyophiler Kolloide gezogen haben, haben wir die Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natrium- und Kaliumstearat- und Palmitatlösungen in Gegenwart von Kresol untersucht.

Aus dem Vergleich des Verhaltens dieser Seifen kann man von dem uns beschäftigenden Gesichtspunkt aus interessante Schlüsse ziehen. In der Tat haben die Untersuchungen, die der eine von uns bereits über die Eigenschaften kresolierter Seifen gemacht hat, gezeigt, daß diese Seifen ausgeprägte Unterschiede hinsichtlich ihres kolloiden Verhaltens aufweisen:

Man hat z. B. gefunden, daß bei Natriumpalmitat als Funktion der Kresolkonzentration bei solchen Temperaturen und Konzentrationen kein Viskositätsmaximum auftritt, bei welchen das Natriumstearat ein stark ausgeprägtes Maximum zeigt. So haben nun unsere Untersuchungen die Hypothese sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Auftreten eines Viskositätsmaximums ein Zeichen für die Anwesenheit kolloider Teilchen in der Lösung ist, die durch das Kresol befähigt werden, sich zu dispergieren und zu solvatisieren. Was die elektrische Leitfähigkeit anlangt, werden wir bei der Untersuchung dieser Seifen Gelegenheit haben, zwei Salze mit dem gleichen Kation zu vergleichen, die hinsichtlich der Konstitution und der Beweglichkeit sehr ähnliche Anionen haben, aber in Lösung sehr verschiedene Dispersionsgrade aufweisen.

Der Vergleich zwischen den Eigenschaften des kolloiden Palmitates des Natriums und Kaliums einerseits und des Natrium- und Kaliumstearates andererseits, zeigt, daß sich die beiden Palmitate gleich verhalten, während die beiden Stearate ein sehr verschiedenes Verhalten aufweisen, weil das Natriumstearat eine viel stärkere Neigung hat, kolloide Teilchen zu bilden, als das Kaliumstearat. Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit ist der Vergleich deshalb interessant, weil die Ionenbeweglichkeiten der Kationen (Na^+ und K^+) verschieden sind; so hätte man die Möglichkeit, den Einfluß der schnellen Kationen festzustellen, die durch die Dissoziation der Seife gebildet werden, vor allem für die Palmitate, die das gleiche kolloide Verhalten zeigen.

Obgleich sich die Palmitate so verhalten, als enthielten sie keine kolloiden Teilchen, sind sie doch in Gegenwart von Kresol einer fortschreitenden Solvatation fähig. Wir werden bei der Untersuchung ihrer elektrischen Leitfähigkeit Gelegenheit haben, den Einfluß fortschreitender Solvatation ohne Änderung des Dispersionsgrades augenscheinlich zu machen. Bei den beiden Stearaten aber werden wir Gelegenheit haben, die Leitfähigkeit eines Systems zu untersuchen, in welchem sich Dispersionsgrad und Solvatation gleichzeitig verändern.

Experimentelles. Die elektrische Leitfähigkeit ist nach der Methode von Kohlrausch bestimmt worden. Die Ablesungen wurden an einem Draht von 1 m Länge mit einer Genauigkeit von 0,5 mm vorgenommen. Sie wurden für die gleiche Lösung mehrmals wiederholt, indem die Widerstände verändert wurden. Man zog das Mittel aus den erhaltenen Widerständen. Wir verwendeten einen von der Reichsanstalt geeichten Widerstandskasten.

Das Leitfähigkeitsgefäß war eines nach Arrhenius mit festen Platinelektroden; diese wurden nach jeder Bestimmungsserie von neuem platiniert. Das Gefäß stand in einem Bad von konstanter Temperatur bis $^1/_{10}$ Grad Genauigkeit. Die Konstante des Gefäßes wurde mit Hilfe einer chemisch reinen 0,1 n KCl-Lösung bestimmt und nach jeder Platinierung der Elektroden nachgeprüft.

Die Messungen wurden zwischen 60° und 20° ausgeführt. Der Übergang von einer Temperatur zur anderen geschah schnell. Vor den Messungen blieb das Gefäß genügende Zeit im Bad, um dessen Temperatur annehmen zu können.

Die Seifenkonzentration wird in Normalitäten, die Kresolkonzentration in Grammen auf 100 Gramm ausgedrückt.

Die chemisch reinen Substanzen wurden von der Firma De Haen bezogen. Das Natriumstearat wurde von uns aus Stearinsäure und Na-Hydroxyd dargestellt. Die Kresole wurden vor ihrer Verwendung stets destilliert.

[1]) Erweiterte Übertragung aus dem Bull. de l'Académie Roumaine **22**, Nr. 5. Übersetzt von K. Popp (Dresden).

In den Tab. I-VIII u. Fig. 1-4 wurden die Ergebnisse, erhalten mit ortho-Kresol, aufgezeichnet. Die Ergebnisse mit den anderen Kresolisomeren werden der Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein. Die in den Tabellen angegebenen Werte stellen die spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen dar. Die am Kopfe jeder Spalte eingetragenen Prozente betreffen die in jedem System enthaltenen Kresolkonzentrationen.

Tabelle I. Na-Stearat 0,2 n.

T°	0%	1,34%	2,63%	4,99%	7,53%	9,98%
60	0,00282	0,00987	0,01178	0,01445	0,01503	0,01462
50	0,00128	0,00693	0,00996	0,01252	0,01313	0,01279
40	0,00098	0,00313	0,00817	0,01054	0,01110	0,01080
30	0,00077	0,00221	0,00630	0,00870	0,00919	0,00872
20	0,00059	0,00167	0,00290	0,00655	0,00705	0,00697

Tabelle II. Na-Stearat 0,1 n.

T°	0%	1,30%	2,63%	4,99%	7,41%	9,79%
60	0,00129	0,00560	0,00689	0,00808	0,00835	0,00795
50	0,00103	0,00474	0,00598	0,00709	0,00728	0,00687
40	0,00079	0,00386	0,00504	0,00602	0,00613	0,00575
30	0,00061	0,00279	0,00407	0,00498	0,00503	0,00487
20	0,00045	0,00145	0,00308	0,00391	0,00401	0,00369

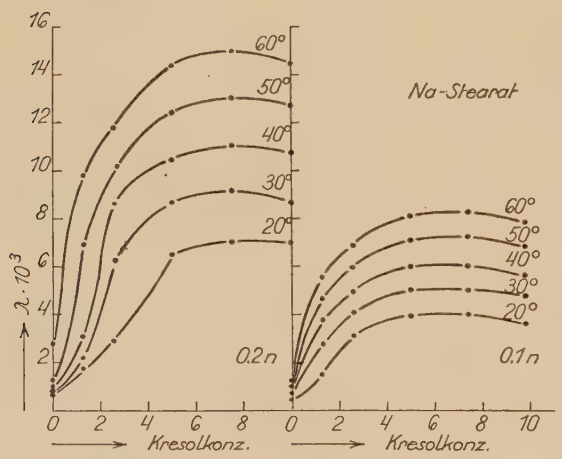


Fig. 1

Tabelle III. K-Stearat 0,2 n.

T°	0%	1,22%	2,71%	5,10%	7,23%
60	0,01107	0,01286	0,01543	0,01768	0,01768
50	0,00984	0,01086	0,01309	0,01545	0,01532
40	0,00755	0,00890	0,01134	0,01324	0,01312
30	0,00608	0,00671	0,00892	0,01104	0,01090
20	0,00399	0,00513	0,00673	0,00837	0,00883

Tabelle IV. K-Stearat 0,1 n.

T°	0%	1,43%	2,58%	5,16%	7,27%
60	0,00517	0,00728	0,00860	0,01002	0,01008
50	0,00456	0,00627	0,00759	0,00884	0,00894
40	0,00371	0,00524	0,00641	0,00758	0,00762
30	0,00310	0,00431	0,00543	0,00635	0,00635
20	0,00253	0,00327	0,00397	0,00515	0,00512

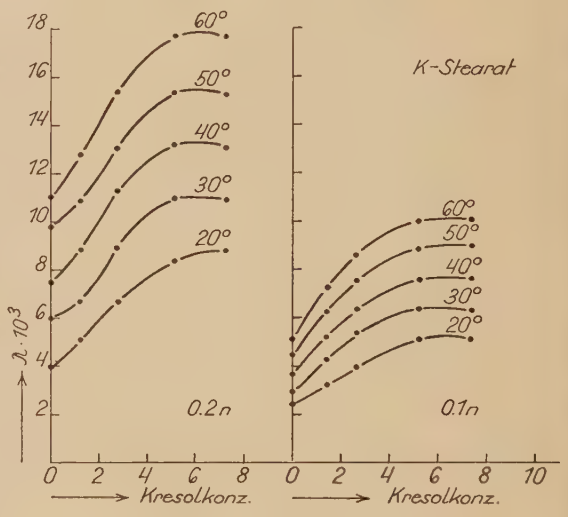


Fig. 2

Tabelle V. Na-Palmitat 0,2 n.

T°	0%	1,25%	2,63%	4,80%	7,30%	9,52%
60	0,01505	0,01611	0,01738	0,01839	0,01816	0,01776
50	0,01288	0,01390	0,01500	0,01578	0,01598	0,01526
40	0,01078	0,01163	0,01270	0,01351	0,01364	0,01295
30	0,00865	0,00941	0,01034	0,01110	0,01109	0,01067
20	0,00656	0,00725	0,00800	0,00875	0,00865	0,00845

Tabelle VI. Na-Palmitat 0,1 n.

T°	0%	1,24%	2,10%	4,77%	7,28%	9,58%
60	0,00804	0,00859	0,00947	0,01006	0,00983	0,00939
50	0,00679	0,00738	0,00810	0,00872	0,00853	0,00812
40	0,00567	0,00619	0,00695	0,00744	0,00730	0,00691
30	0,00458	0,00503	0,00561	0,00609	0,00620	0,00567
20	0,00365	0,00403	0.00455	0,00524	0,00516	0,00492

Tabelle VII. K-Palmitat 0,2 n.

T°	0%	1,37%	2,61%	4,21%	7,24%
60	0,01598	0,01707	0,01831	0,01940	0,02055
50	0,01372	0,01466	0,01593	0,01690	0,01836
40	0,01154	0,01213	0,01337	0,01430	0,01565
30	0,00923	0,00982	0,01093	0,01180	0,01311
20	0,00700	0,00711	0,00849	0,00975	0,01066

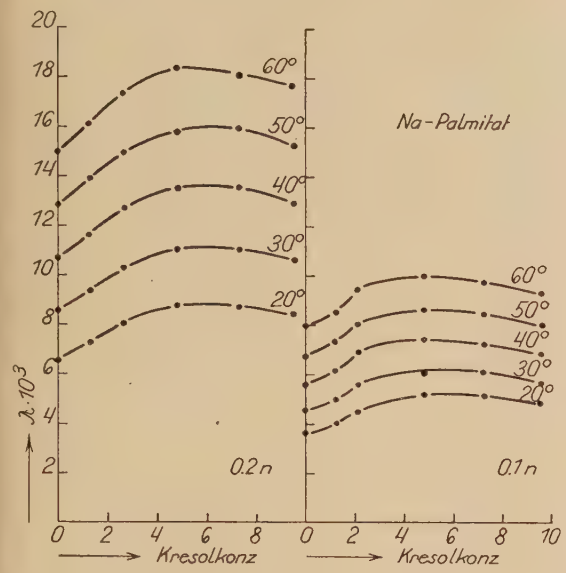


Fig. 3 (zu Tab. V u. VI).

Tabelle VIII. K-Palmitat 0,1 n.

T°	0%	1,30%	2,64%	4,74%	7,29%
60	0,00774	0,00882	0,01003	0,01109	0,01095
50	0,00690	0,00774	0,00890	0,01002	0,00981
40	0,00584	0,00649	0,00762	0,00859	0,00834
30	0,00478	0,00533	0,00636	0,00720	0,00695
20	0,00409	0,00412	0,00516	0,00586	0,00567

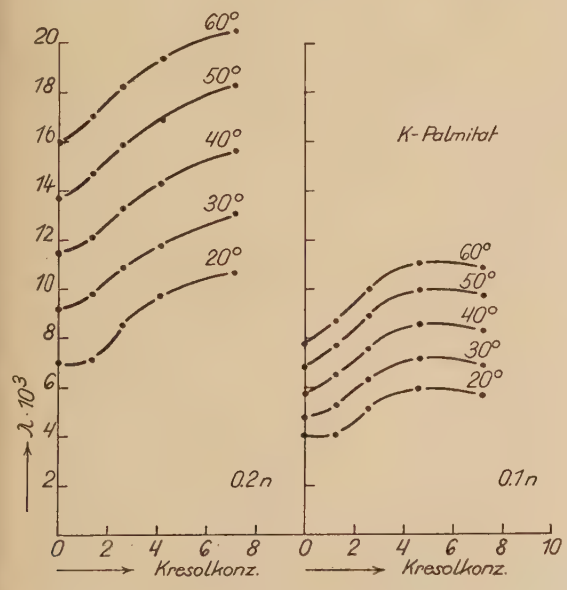


Fig. 4 (zu Tab. VII u. VIII).

Diskussion über die erhaltenen Ergebnisse.

Wenn man die auf derselben Waagerechten eingetragenen Werte der Tabellen prüft, so ergibt sich, daß die elektrische Leitfähigkeit der Seifenlösung mit dem Zusatze von Kresol wächst, durch ein Maximum geht und sich dann vermindert. Qualitativ ist die Form der Kurve, welche die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit als Funktion der hinzugefügten Kresolmenge darstellt, unabhängig von der verwendeten Seife, ihrer Konzentration und der Temperatur. Der Gang der Kurve ist genau der von uns vorausgesehene, indem wir annahmen, daß das hinzugefügte Kresol eine Vermehrung des Dispersionsgrades und zu gleicher Zeit eine Vermehrung des Solvatationsgrades der Seifenlösung herbeiführt. Nun haben die Untersuchungen des einen von uns, die er allein oder in Zusammenarbeit mit D. M. Popescu oder V. Ciortan[3]) ausführte, in der Tat gezeigt, daß das einer Seifenlösung hinzugefügte Kresol gleichzeitig ihren Dispersionsgrad und Solvatationsgrad vermehrt.

Quantitativ bestehen zwischen den verschiedenen kresolierten Seifenlösungen Unterschiede in ihrem Verhalten, die ebenfalls die Schlüsse bestätigen, die wir in unserer ersten Mitteilung zogen. Wir werden einige nachprüfen.

Einfluß der Länge der Kohlenwasserstoffketten. Wenn man die spezifischen Leitfähigkeiten von Natriumstearat- und Palmitat-Lösungen einerseits, andererseits die von Kalium-Lösungen vergleicht, so findet man, daß die Leitfähigkeit der Palmitate größer ist. Um diese Tatsache anschaulicher zu machen, haben wir die Verhältnisse zwischen der spezifischen Leitfähigkeit der Palmitate und Stearate berechnet; die Ergebnisse sind in Tabelle IX eingetragen.

Tabelle IX.

Die Werte des Verhältnisses $\frac{\lambda \text{ Palmitat}}{\lambda \text{ Stearat}}$.

T°	Natriumsalz		Kaliumsalz	
	0,2 n	0,1 n	0,2 n	0,1 n
60	5,33	6,23 (?)	1,44	1,49
50	10,06	6,59	1,39	1,53
40	11,00	7,18	1,52	1,56
30	11,23	7,50	1,51	1,54
20	11,12	8,11	1,75	1,62

[3]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930); E. Angelescu, Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicata (Madrid 1934), Tomo II; Atti del X Congresso Internazionale di Chimica Roma **1938**, 2, 77; E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164, 304 (1938); **89**, 47 (1939).

Wenn man den Dispersionsgrad nicht in Betracht zieht, könnte man diesen Unterschied entweder einer größeren Beweglichkeit der Palmitationen oder einer höheren Dissoziationskonstante zuschreiben. Aber diese beiden Ursachen können dem beobachteten Unterschied nicht gerecht werden. In der Tat hat Bredig[4]) eine Verminderung der Beweglichkeit organischer Ionen mit ihrem Gewicht festgestellt, aber die Ionenbeweglichkeit strebt mit der Vermehrung der Anzahl der Atome einem Grenzwert zu, der für Ionen mit 50—60 Atomen erreicht wird. Mit dem Palmitation, das 49 Atome enthält, haben wir gerade diese Grenze erreicht, und folglich kann der Unterschied zwischen der Beweglichkeit der Palmitat- und Stearationen nicht zu groß sein. Ebenso ist es unmöglich, daß die Dissoziationskonstanten der beiden Seifen zu verschieden sind, weil die beiden Seifen binäre Elektrolyte von ganz gleicher Konstitution sind.

Der auffällige Unterschied der Leitfähigkeit von Palmitat- und Stearatlösungen kann nur durch ihren Dispersitätsgrad erklärt werden. Die Stearatsysteme zeigen sehr viel ausgesprochener kolloiden Charakter als die Palmitatsysteme. Die Stearate gelatinieren bei Konzentrationen und Temperaturen, bei welchen die Palmitate noch ihre Flüssigkeit bewahren. Für die beiden Seifen besteht ein scharfer Unterschied zwischen ihrer Löslichkeit und ihrem lyophilen Charakter, ein Unterschied, der besonders bei Untersuchung der Viskosität in Gegenwart von Kresol hervortritt. Da die Palmitate ungefähr denselben Dissoziationsgrad haben wie die Stearate, da sie sich in Ionen spalten, welche die gleiche Beweglichkeit haben wie die Stearationen, so leiten sie den elektrischen Strom darum besser, weil sie einen viel größeren Dispersionsgrad besitzen als die Stearate.

Die beobachteten Unterschiede zwischen den beiden spezifischen Leitfähigkeiten legen die Tatsache fest, daß zwischen dem Dispersionsgrad und der Leitfähigkeit der lyophilen Kolloide Beziehungen bestehen.

Die Prüfung der in Tabelle IX eingetragenen Werte zeigt, daß für die Natriumsalze, die einen stärker ausgesprochen kolloiden Charakter besitzen, eine außerordentlich große Verschiedenheit besteht; die spezifische Leitfähigkeit des Stearates kann für niedrige Temperaturen, bei denen die Stearatlösungen gelatiniert sind, elfmal so klein werden wie die des Palmitates. Die Konzentration spielt hier eine große Rolle, weil sich die Anzahl der kolloiden Teilchen schnell mit der Verdünnung vermindert.

Bei den Kaliumsalzen beobachtet man einen erheblichen Einfluß der Konzentration nicht mehr, da die beiden Verhältniswerte der Leitfähigkeiten ungefähr denselben Wert haben. Der Unterschied zwischen den Natrium- und den Kaliumsalzen ist in die Augen fallend.

Die Bestimmungen McBain's und seiner Schule[5]) bei 90° geben uns die Möglichkeit, unsere Erklärungen zu erhärten. Tatsächlich erhält man bei Berechnung der Beziehungen zwischen den Leitfähigkeiten des Palmitates und Stearates für Natrium- und Kaliumsalze bei den Konzentrationen 0,1 und 0,2 n die folgenden Werte:

	Na-Salz		K-Salz	
	0,2 n	0,1 n	0,2 n	0,1 n
bei 90°	1,06	1,08	1,11	1,11

Also bei einer ziemlich hohen Temperatur (90°), bei der die Unterschiede zwischen den Dispersionsgraden der Seifen nicht mehr merkbar sind, sind die Werte für Natrium- und Kaliumsalz fast die gleichen und von der Konzentration unabhängig.

Um zusammenzufassen: es können alle beobachteten quantitativen Unterschiede erklärt werden, wenn man annimmt, daß sie den Unterschieden zwischen den Dispersionsgraden der Seifen in Übereinstimmung mit den gemachten Voraussetzungen zuzuschreiben sind.

Einfluß des Kations. Um den Einfluß des Kations anschaulich zu machen, haben wir das Verhältnis zwischen den spezifischen Leitfähigkeiten der K- und Na-Stearate einerseits und der K- und Na-Palmitate andererseits berechnet und die Werte in Tabelle X eingetragen.

Tabelle X.

Die Werte des Verhältnisses $\frac{\lambda\text{-Kaliumsalz}}{\lambda\text{-Natriumsalz}}$.

T°	Stearat		Palmitat	
	0,2 n	0,1 n	0,2 n	0,1 n
60	3,92 (?)	4,00	1,06	0,96
50	7,69	4,42	1,07	1,02
40	7,70	4,70	1,07	1,03
30	7,89	5,08	1,07	1,04
20	6,76	5,62	1,07	1,12

[4]) Bredig, Z. physik. Chem. **13**, 191 (1894).

[5]) Mc Bain und Taylor, Z. physik. Chem. **76**, 179 (1911); Bowden, Trans. chem. Soc. **99**, 191 (1911); vgl. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden und Leipzig 1932), 102 und 105.

Die Prüfung der Zahlen der Tabelle X zeigt, daß bei den Stearaten das Verhältnis der Leitfähigkeiten zwischen den Kaliumsalzen und den Natriumsalzen sehr groß ist und sich merkbar mit der Konzentration vermindert, während das Verhältnis für die Palmitate klein ist und nicht von der Konzentration abhängt. Man kann diese Feststellung erklären, wenn man die bei der Untersuchung über die kolloiden Eigenschaften der kresolierten Seifen erhaltenen Ergebnisse in Rechnung zieht: Zwischen den Natrium- und Kaliumstearaten haben wir vom kolloiden Gesichtspunkt aus große Unterschiede festgestellt, während die Palmitate keine merkbaren Verschiedenheiten aufwiesen. Die Eigentümlichkeiten des Verhaltens der beiden Palmitate wurden durch die Hypothese erklärt, daß der Dispersionsgrad der beiden Palmitate der gleiche und fast molekular ist. Folglich muß der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten der Palmitate allein dem Unterschied in der Beweglichkeit der K^+- und Na^+-Ionen zugeschrieben werden, während bei den Stearaten der Einfluß ihres Dispersionsgrades hinzutritt.

Die beobachtete Veränderlichkeit entspricht genau der vorausgesagten, wenn man den relativen Dispersionsgrad der Seifen in Betracht zieht.

Die von McBain und seiner Schule[5]) bei 90° erhaltenen Ergebnisse führen zu der Feststellung, daß das Verhältnis zwischen den Leitfähigkeiten der K- und Na-Salze für Stearate ungefähr das gleiche wird (1,29 und 1,26) wie für Palmitat (1,34 und 1,30). Diese Feststellung stärkt unsere Hypothese, daß bei genügend hoher Temperatur, bei welcher sich der Unterschied im Dispersionsgrad nicht mehr bemerkbar macht, der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten nur den verschiedenen Ionenbeweglichkeiten zuzuschreiben ist.

Einfluß der Seifenkonzentration. Der Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten kann uns über den Einfluß der Seifenkonzentration keine Rechenschaft geben, darum müssen die molekularen Leitfähigkeiten ausgerechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle XI eingetragen; außerdem haben wir die Verhältniswerte der molekularen Leitfähigkeiten von 0,1 und 0,2 n-Lösungen angegeben.

Es ist zu bemerken, daß der Unterschied zwischen den Graden der elektrolytischen Dissoziation bei 0,1 und 0,2 n-Lösungen für einen gewöhnlichen Elektrolyten nicht sehr hervorspringend ist, während für elektrolytische Kolloide der gleichen Konzentrationen der Unterschied zwischen den Dispersionsgraden sehr groß sein kann; dies ist gerade für Natriumstearat der Fall[6]).

Tabelle XI. Molekulare Leitfähigkeit.

T°	Stearat			Palmitat		
	0,2 n	0,1 n	$\frac{\mu\ 0{,}1\ n}{\mu\ 0{,}2\ n}$	0,2 n	0,1 n	$\frac{\mu\ 0{,}1\ n}{\mu\ 0{,}2\ n}$
			Natriumsalz			
60	14,10	12,90	0,91	75,25	80,40	1,07
50	6,40	10,30	1,61	64,40	67,90	1,05
40	4,90	7,90	1,61	53,90	56,70	1,05
30	3,85	6,10	1,58	43,25	45,80	1,06
20	2,95	4,50	1,52	32,80	36,50	1,11
			Kaliumsalz			
60	55,35	51,70	0,93	79,90	77,40	0,97
50	49,20	45,60	0,92	68,60	69,00	1,01
40	37,75	37,10	0,98	57,70	58,40	1,01
30	30,40	31,00	1,02	46,15	47,80	1,03
20	19,95	25,30	1,27	35,00	40,90	1,17

Wenn wir die Zahlen der Tabelle XI von diesem Gesichtspunkt aus prüfen, gelangen wir zu einigen interessanten Tatsachen: Solange es in der Seifenlösung kolloide Teilchen gibt, überwiegt der Einfluß der Veränderung des Dispersionsgrades alle anderen Einflüsse, und in diesem Falle beobachtet man ein starkes Anwachsen der Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Dies trifft für das Natriumstearat zu, welches den am meisten ausgeprägten kolloiden Charakter besitzt. Die starke Erhöhung der molekularen Leitfähigkeit unterhalb 60° beim Übergang von 0,2 zu 0,1 n kann nicht durch eine Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation erklärt werden; es ist die Veränderung des Dispersionsgrades, welche hier die Hauptrolle spielt, da diese beträchtlich sein kann.

Für die anderen untersuchten Seifen kann die Veränderung des Dispersionsgrades nur eine untergeordnete oder keine Rolle spielen. In der Tat beobachtet man beim Natriumpalmitat zwar eine Erhöhung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung, aber diese Erhöhung ist sehr gering.

Bei den K-Salzen ist die molekulare Leitfähigkeit beinahe unabhängig von der Konzentration, und, was seltsam ist, bei hohen Temperaturen beobachtet man sogar eine schwache Verminderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Dieses Ergebnis stimmt übrigens mit den Beobachtungen McBains und seiner Schule[5]) bei 90° überein. Die Resultate McBains zeigen, daß für die K-Salze das Verhältnis zwischen den molekularen Leitfähigkeiten 0,1 und 0,2 n-Lösungen geringer

[6]) E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. 82, 164 (1938).

als die Einheit (0,96) ist, d. h. die Leitfähigkeit nimmt ab, wenn man von der Konzentration 0,2 n zu der 0,1 n übergeht. Bei den Natriumsalzen beobachtet man bei 90° eine ungefähre Konstanz der molekularen Leitfähigkeiten (das Verhältnis ist 0,98 für die Stearate und 1,00 für die Palmitate).

Bei 20°, wenn die Kaliseifen anfangen, in Lösung kolloide Teilchen zu bilden, folgen sie der allgemeinen Regel, d. h. sie zeigen bei der Konzentration 0,1 n eine größere Leitfähigkeit als bei 0,2 n.

Einfluß der Konzentration des hinzugefügten Kresols. Wie wir schon bemerkt haben, bilden die Kurven, welche die Veränderlichkeit der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Kresolkonzentration darstellen, ein Maximum. Sie haben die von uns vorausgesehene Gestalt, indem wir vermuteten, daß das Kresol eine Erhöhung des Dispersionsgrades der Seifenlösung verursacht und zu gleicher Zeit eine Erhöhung ihres Solvatationsgrades.

Schon in der 1. Mitteilung haben wir festgestellt: Wenn die Variable, welche die Erhöhung des Dispersionsgrades bestimmt, gleichzeitig eine Ionensolvatation hervorruft, so wird das Anwachsen der Leitfähigkeit im Anfang schneller geschehen, weil die Solvatation den Dissoziationsgrad erhöht, und darauf langsamer, weil die Solvatation eine geringere Beweglichkeit der Ionen veranlaßt. Bei Prüfung des Ganges der Leitfähigkeitserhöhung als Funktion der hinzugefügten Kresolmenge beobachtet man in der Tat für geringe Kresolmengen eine sehr schnelle Erhöhung der Leitfähigkeit, welche hierauf sehr langsam wird und so ein sehr flaches Maximum bildet.

Um zwischen den verschiedenen untersuchten Seifen einen Vergleich ziehen zu können, haben wir das Verhältnis zwischen den maximalen Leitfähigkeiten, die in Gegenwart von Kresol beobachtet werden, und den Leitfähigkeiten der anfänglichen Seifenlösungen ohne Kresol berechnet. Die Werte dieses Verhältnisses gibt Tabelle XII wieder.

Die Prüfung der Tabelle zeigt, daß sich unsere Voraussagen vollkommen bewahrheitet haben. Für das Natriumstearat, das den kolloiden Charakter am stärksten aufweist, erhält man ein sehr großes Verhältnis: die maximale Leitfähigkeit ist fast zwölfmal größer als die anfängliche. Man muß freilich beim Natriumstearat berücksichtigen, daß die Lösungen bei niedrigen Temperaturen gelatiniert sind. Wir werden auf diese Frage in einer späteren Abhandlung zurückkommen, in der wir den Einfluß der Temperatur und der Gelatinierung auf die Leitfähigkeit kresolierter Seifenlösungen eingehend behandeln werden.

Tabelle XII.
Die Werte des Verhältnisses $\lambda \max/\lambda_0$.

T°	Stearat		Palmitat	
	0,2 n	0,1 n	0,2 n	0,1 n
	Natriumsalz			
60	5,3	6,5	1,22	1,25
50	10,2	7,1	1,24	1,28
40	11,3	7,8	1,26	1,31
30	11,9	8,2	1,28	1,33
20	12,0	8,9	1,33	1,44
	Kaliumsalz			
60	1,60	1,95	1,28	1,44
50	1,57	1,96	1,34	1,43
40	1,75	2,05	1,35	1,47
30	1,81	2,05	1,42	1,51
20	2,10	2,02	1,52	1,43

Die Werte für Natriumstearat zeigen einen großen Einfluß der Konzentration: das Anwachsen der Leitfähigkeit geschieht bei den 0,2 n-Lösungen viel schneller als bei den 0,1n-Lösungen. Dieser große Unterschied ist immer dem Dispersionsgrad zuzuschreiben.

Beim Kaliumstearat, dessen kolloider Charakter schwächer ist, ist die Erhöhung der Leitfähigkeit als Funktion des hinzugefügten Kresols viel geringer; hier ist eine der am meisten wirksamen Ursachen der Leitfähigkeitserhöhung — die Änderung des Dispersionsgrades — viel weniger wichtig als beim Natriumstearat. Der Unterschied zwischen den beiden Stearaten prägt sich auch in anderer Weise aus: für Natriumstearat vermindert sich das Verhältnis mit der Verdünnung der Lösung, während für Kaliumstearat das Verhältnis mit der Verdünnung schwach ansteigt; nur bei 20°, einer Temperatur, bei der die Kaliumstearatlösungen gelatiniert sind, was einen ausgesprochen kolloiden Charakter andeutet, findet man bei den Kaliumseifen wiederum ein analoges Verhalten, d. h. man erhält für die beiden Stearate eine Verminderung des Verhältniswertes mit der Verdünnung.

Bei den Natrium- und Kaliumpalmitaten ist die Erhöhung der Leitfähigkeit als Funktion des hinzugefügten Kresols klein und für die beiden Palmitate fast gleich. Nun haben wir schon erwähnt, daß die Natrium- und Kaliumpalmitate vom kolloiden Gesichtspunkte aus ein ganz gleiches Verhalten zeigen; z. B. hat man in den beiden Seifenlösungen bei Konzentrationen bis 0,2 n, selbst bei 20°, keine kolloiden Teilchen fest-

stellen können. Diese Gleichheit im Verhalten der beiden Palmitate spiegelt sich natürlich in der Veränderlichkeit der Leitfähigkeit als Funktion des hinzugefügten Kresols wieder.

In den beiden Palmitaten bestimmt allein die Solvatation die Erhöhung der Leitfähigkeit. Nun ist der vorzugsweise Einfluß der Solvatation weniger wichtig als der Einfluß der Veränderung des Dispersionsgrades, und folglich muß das Anwachsen der Leitfähigkeit weniger schnell vor sich gehen.

Es ergibt sich also, daß die gefundene Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Seifenlösungen als Funktion der Kresolkonzentration die Folgerungen bestätigt, welche wir aus den Betrachtungen eines wahrscheinlichen Zusammenhanges zwischen der Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad dieser Kolloide gezogen hatten.

Zusammenfassung und Schluß.

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit der Natrium- und Kaliumstearate und -palmitate untersucht von der Konzentration 0,1 und 0,2 n, bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20° und 60° in Abwesenheit und Gegenwart von ortho-Kresol, um einige der Folgerungen zu bestätigten, die wir aus den in einer früheren Mitteilung entwickelten Betrachtungen über den wahrscheinlichen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Dispersions- und Solvatationsgrad lyophiler Kolloide gezogen haben.

Über die im ganzen erhaltenen Ergebnisse haben wir folgende Feststellungen gemacht:

1. Hinsichtlich des Einflusses der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe haben wir beim Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der vier Seifen so große Unterschiede gefunden, daß man sie weder einem Beweglichkeitsunterschied der Palmitat- und Stearationen zuschreiben kann noch einer Verschiedenheit der Dissoziationskonstanten der Seifen.

2. In bezug auf den Kationeneinfluß haben wir beim Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten der Kalium- und Natriumseifen festgestellt, daß es bei den Stearaten auffällige Unterschiede gibt, während bei den Palmitaten keine merkbaren Verschiedenheiten auftreten.

3. Über den Einfluß der Seifenkonzentration haben wir für das Natriumstearat eine Erhöhung der molekularen Leitfähigkeit gefunden, wenn man von der Konzentration 0,2 zu 0,1 n übergeht, was nicht durch eine Erhöhung des Dissoziationsgrades erklärt werden kann. Bei den anderen untersuchten Seifen zeigte sich, daß die molekulare Leitfähigkeit von der Konzentration fast unabhängig ist, und bei hohen Temperaturen beobachtet man sogar ein schwaches Absinken der Leitfähigkeit mit der Verdünnung.

4. Wir konnten feststellen, daß das Kresol als Funktion seiner Konzentration ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit hervorruft, die Kurvenform ist von der verwendeten Seife, ihrer Konzentration und der Temperatur unabhängig, aber die Erhöhung der Leitfähigkeit ist um so schneller, je stärker ausgeprägt der kolloide Charakter der Seife ist.

5. Was den Einfluß der Temperatur und der Gelatinierung auf die elektrische Leitfähigkeit anlangt, so wird sie in einer späteren Mitteilung besprochen werden, nachdem die mit anderen Kresolisomeren erhaltenen Ergebnisse veröffentlicht worden sind.

Alle diese Feststellungen haben wir damit erklären können, daß wir den relativen Dispersionsgrad der untersuchten Seifen und den Einfluß des Kresols auf Dispersionsgrad und Solvatation der Seife in Rechnung gezogen haben.

Aus dem Laboratorium für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Quellung von Zellulosehydraten in Gegenwart von Proteinsubstanzen.

Von Egon Elöd und Gustav Schmitt. (Eingegangen am 10. Juni 1940)

Im Zusammenhang mit den Arbeiten, die der eine von uns und seine Mitarbeiter[1]) über die Abhängigkeit der Knitterneigung von Zellulosehydratseiden vom Wassergehalt derselben ausgeführt haben, war es von Interesse zu prüfen, ob die Quellung von Zellulosehydraten durch die Anwesenheit von Proteinsubstanzen beeinflußt wird. Die Quellung der Hydratzellulosen ist auf die freiligenden, hydrophilen Hydroxylgruppen der Zellulosemoleküle zurückzuführen. Werden diese, wie z. B. bei der Veresterung, ganz oder

[1]) E. Elöd und P. Etzkorn, Angew. Chem. **51**, 45 (1938) sowie E. Elöd und H. Haas-Wittmüss; letztere Arbeit wird demnächst veröffentlicht.

teilweise in Anspruch genommen, so geht die Quellung zurück. Aus den Arbeiten von Bungenberg de Jong[2]) wissen wir, daß hydrophile Kolloide durch gegenseitigen Ladungsaustausch zu schwerer löslichen Komplexkoazervaten zusammentreten können. Es wäre möglich, daß bei der Einwirkung z. B. von Gelatine, Kasein, Blutalbumin usw. auf Zellulosehydrate unter geeigneten Bedingungen ähnliche Aggregate entstehen und dabei die Quellung der Systeme Zellulose—Gelatine bzw. Zellulose—Kasein usw. beeinflußt wird. In welcher Weise dabei der Chemismus solcher Vorgänge zu deuten ist, dürfte noch nicht genügend sichergestellt sein. Es ist wahrscheinlich, daß es sich dabei um nebenvalenzmäßige Wechselwirkungen handelt, ähnlich wie dies bei manchen Gerbungsvorgängen von Proteinsubstanzen angenommen werden darf.

Die sog. „Animalisierung" von Viskoseseiden steht mit den weiter unten beschriebenen Versuchen nur in losem Zusammenhang. Die Animalisierung bezweckt, der Viskoseseide einen wollähnlichen Charakter in bezug auf Anfärbbarkeit mit sauren Farbstoffen, weiterhin in bezug auf Wärmeisolation, Griff usw. zu verleihen. Demgegenüber hat die vorliegende Untersuchung die Aufgabe, die evtl. Beeinflussung der Quellung der Zellulosehydrate durch Proteine zu ermitteln.

Der Einfachheit halber haben wir die verschiedenen Produkte in Form von Filmen hergestellt. Selbstverständlich spielt für die grundsätzlichen Ergebnisse die Form der Gebilde, d. h. ob Fäden oder Filme, keine Rolle.

Die Zellulosehydrate haben wir aus Edelzellstoff hergestellt. Nach der bekannten Methode wurde die Zellulose in Zellulosexanthogenat umgesetzt und zu der Xanthogenatlösung Lösungen von Proteinsubstanzen in steigenden Mengen zugefügt. Nach Aufbringen dieser Lösungsgemische auf planierte Glasplatten wurden die Fällung und Entschwefelung auf den Glasplatten selbst vorgenommen. Die Trocknung erfolgte so, daß die koagulierten und entschwefelten Filme auf eine hochglanzpolierte, verchromte Metallplatte gebracht wurden, wo im warmen Luftstrom bei 60° C das Trocknen rasch und gleichmäßig vor sich ging. Die getrockneten Filme konnte man leicht von der Platte abheben.

Mit Rücksicht darauf, daß einerseits die Proteinsubstanzen in den alkalischen Xanthogenatlösungen einem Abbau unterliegen und anderseits in den sauren Fällbädern leicht ein Teil der Proteinsubstanzen in Lösung geht, mußte durch geeignete Wahl von Versuchsbedingungen dafür gesorgt werden, daß diese störenden Faktoren auf ein Minimum reduziert bleiben.

Bei der Herstellung von Filmen, die aus Viskose und Gelatine bestanden, wurden wässerige Gelatinelösungen in steigenden Mengen zu den einzelnen Zellulosexanthogenatlösungen zugefügt. Durch eine Reihe von Versuchen wurde ermittelt, daß die Alkalität der Xanthogenatlösung 1 Proz. bis 1,8 Proz. NaOH betragen darf, um den Abbau der Proteinsubstanzen zu verhindern. Der Reifegrad der Viskose wurde zu 5 bis 8° Hottenroth gewählt, um gut verarbeitbare Filme zu erhalten. Das Fällen erfolgte in zwei Bädern hintereinander. Das erste Bad bestand aus einer gesättigten Ammonsulfatlösung, das zweite aus einer gesättigten Ammonsulfatlösung, der 10 Proz. H_2SO_4 zugefügt waren. Die Temperatur der Fällung war 20° C. Die Entschwefelung wurde mit einer 0,1proz. Natriumsulfidlösung bei 50° durchgeführt. Dabei wurde ein Teil der Proteinsubstanzen durch Inlösunggehen verloren. Eine Serie von Versuchen wurde mit unentschwefelten Filmen durchgeführt. Als Gelatine wurde eine schwer lösliche gewählt und in Form einer wässerigen Lösung mit 8 Proz. Gelatinegehalt kurz vor dem Gießen der Filme den Xanthogenatlösungen zugefügt. Das Gemisch wurde in Rollflaschen homogenisiert und dann auf die Glasplatten aufgegossen.

Bei den die Proteinsubstanzen enthaltenden Filmen wurde der Proteingehalt an entsprechenden Proben aus der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl errechnet. Die übrigen Bestimmungen, wie die des α-Zellulosegehalts, des Reifegrades, der Viskosität usw., erfolgte nach den allgemein bekannten Methoden.

Der Quellungsgrad wurde aus der Gewichtszunahme, die die Filme in einem Hygrostaten erfuhren, ermittelt; im Hygrostaten wurde die konstante Luftfeuchtigkeit durch Anwendung von gesättigten Salzlösungen erreicht. Ein kleiner Ventilator hat die gleichmäßige Verteilung der mit Wasserdampf beladenen Luft ermöglicht. Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden mit einem Thermohygrometer von Lambrecht gemessen. Das Gleichgewicht der Wasseraufnahme war nach etwa 24 Stunden erreicht, wie dies durch entsprechende Versuche festgestellt wurde. Vor den Quellungsmessungen wurden die Filme im warmen Luftstrom bei 50° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Um klare Ergebnisse zu

[2]) Vgl. H. R. Kruyt, Utrecht, Die Kolloidchemie des Kollagens, der Gelatine und des Leims. Collegium 1933, 741.

erhalten, wurden bei dem größten Teil der Versuche die Quellungsmessungen bei 30,0 ± 0,1° C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 78 Proz. nach einer Quellungsdauer von 24 Stunden durchgeführt.

Aus der folgenden Tabelle I und der Fig. 1 sind die Quellungswerte zu ersehen, die bei steigendem Zusatz von Gelatine zu der Viskose bei den fertigen Filmen unter den obigen Bedingungen erhalten worden sind. Es zeigte sich, daß die Quellung durch ein Minimum läuft, das bei einem Gehalt von 8 bis 10 Proz. Gelatine im Viskosefilm auftritt. Die sehr deutliche gegenseitige Beeinflussung der Quellung von Zellulosehydrat einerseits und Gelatine anderseits spricht dafür, daß die beiden Komponenten in nebenvalenzmäßige Wechselwirkungen treten, wobei die sonst freien solvatisierbaren Hydroxylgruppen der Zellulosehydrate bzw. die basischen Aminogruppen der Gelatine blockiert und so der Quellungswirkung entsprechend entzogen werden.

Tabelle I. Quellung der Zellulosehydrat—Gelatine-Mischfilme (ungegerbt).

Zusammensetzung der Filme	% Wasseraufnahme im Mittel
100% Zellulose (Viskose)	33,1
95% Zellulose + 5% Gelatine	28,6
90% Zellulose + 10% Gelatine	24,5
85% Zellulose + 15% Gelatine	29,1
80% Zellulose + 20% Gelatine	31,8
70% Zellulose + 30% Gelatine	35,6
60% Zellulose + 40% Gelatine	39,1
100% Gelatine	44,4

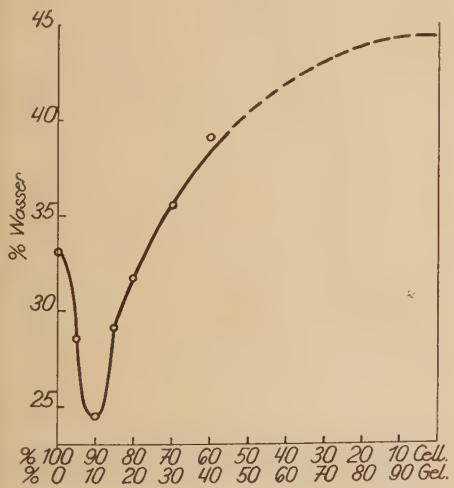


Fig. 1

Da bei der Entschwefelung relativ viel von der Gelatine aus den Filmen herausgelöst wird, wurde versucht, die Filme nach dem Ausfällen einer gerbenden Behandlung zu unterwerfen, um die Löslichkeit der Proteinsubstanzen weitgehend aufzuheben. Die Gerbung bzw. Härtung der Filme haben wir bei einem p_H-Wert von 7 bis 8 mit einer 5 Proz. Formaldehyd enthaltenden Lösung 2 Stunden lang durchgeführt. Die aus dem Fällbad kommenden Filme wurden vorher sorgfältig gewaschen und auf einen p_H-Wert zwischen 7 und 8 eingestellt. Nach dem Gerben wurde wieder gründlich gewaschen und dann bei 50° C 15 Minuten lang mit einer 0,1 proz. Natriumsulfidlösung entschwefelt. Aus der Tabelle II sowie Fig. 2 sind die Ergebnisse der Quellungsmessungen zu ersehen. Es hat sich gezeigt, daß das bei den nicht gegerbten Filmen erfolgte Vermindern der Quellung sowie das Auftreten des Quellungsminimums diesmal ausgeblieben ist. Worauf kann man diese interessante Erscheinung zurückführen? Es ist bekannt, daß bei der Formaldehydbehandlung die basischen Aminogruppen der Gelatine besetzt werden und somit nicht mehr für die oben erwähnte Wechselwirkung mit den freien Hydroxylgruppen der Zellulosehydrate zur Verfügung stehen. Dementsprechend tritt lediglich ein Mischeffekt auf, indem die Quel-

Tabelle II. Quellung der Zellulosehydrat—Gelatine-Mischfilme nach der Behandlung mit Formaldehyd.

Zusammensetzung der Filme	% Wasseraufnahme im Mittel
100% Zellulose (Viskose)	39,5
95% Zellulose + 5% Gelatine	39,0
90% Zellulose + 10% Gelatine	37,0
85% Zellulose + 15% Gelatine	36,0
80% Zellulose + 20% Gelatine	37,1
70% Zellulose + 30% Gelatine	36,8
60% Zellulose + 40% Gelatine	36,2
100% Gelatine	30,9

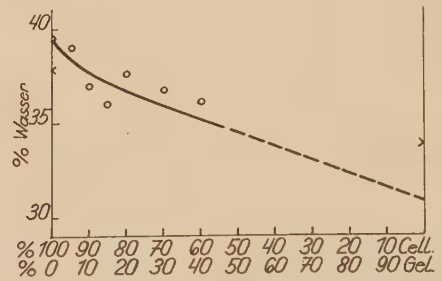


Fig. 2

lung der Mischfilme mit zunehmendem Gelatinegehalt dem Quellungswerte der reinen gegerbten Gelatine sich nähert. Auch bei Erhöhung der Konzentration des Formaldehyds konnten keine anders lautenden Ergebnisse gefunden werden.

Wir haben weiterhin untersucht, ob auch andere Proteinsubstanzen in Mischfilmen in der gleichen Art auf die Quellung der Zellulosehydrate sich auswirken. Zu diesem Zwecke wurden Mischfilme mit steigendem Gehalt an Kasein hergestellt.

Von besonderer Wichtigkeit war dabei, einerseits das Kasein aus der Magermilch in günstiger Form zu gewinnen und anderseits dafür zu sorgen, daß in der alkalischen Zellulosexanthogenatlösung der Abbau des Kaseins weitgehend vermieden wird. Das Kasein haben wir nach der in der franz. Patentschrift 813427 von Ferretti beschriebenen Methode gewonnen. Der p_H-Wert wurde unter 4,7 gehalten. Nach der Fällung wurde auf 65 bis 68° C erhitzt, um ein Zusammenballen des Kaseins zu erreichen. Gefällt wurde mit Schwefelsäure, die verdünnt unter Rühren langsam zugesetzt wurde. Das Auflösen des Kaseins nach Abpressen des Koagulates und Trocknen desselben bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 Proz. erfolgte mit Natronlauge. Je 100 g Kasein wurden mit 200 g Wasser bei 24° C verrührt und nach 2 bis 3 Stunden 100 ccm 8,7 proz. Natronlauge bei 24° C zugegeben. Unter langsamem Rühren wurde dann mit Wasser verdünnt, bis das Volumen der Lösung pro 100 g Kasein 600 ccm erreicht hat. Die Reife der Lösung erfolgte 38 Stunden lang bei 24° C. Die Lösung war dann genügend dünnflüssig, um leicht dosiert werden zu können.

Berechnete Mengen der Kaseinlösung wurden den Viskoselösungen, die einen Reifegrad von 8 bis 10° Hottenroth hatten, unter sorgfältigem Rühren zugesetzt und die Gemische unmittelbar weiterverarbeitet. Sie wurden auf planierte Glasplatten gegossen und in die entsprechenden Fällbäder in eine Entwicklerschale aus Glas gebracht. Die Entschwefelung der „gegerbten" Filme erfolgte mit 0,1 proz. Natriumsulfidlösung 30 Minuten bei 70° C. Dann wurde abgesäuert und gewaschen. Der p_H-Wert der fertigen Filme betrug etwa 4,0. Das Trocknen erfolgte im warmen Luftstrom bei 60° auf hochglanzpolierten, verchromten Metallplatten. Der Stickstoffgehalt der Filme wurde, wie oben beschrieben, bestimmt.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte ermittelt werden, daß aus einer Kaseinlösung, die 2 bis 10 Proz. NaOH enthielt, in Gegenwart von etwa 3 Proz. Schwefelkohlenstoff durch Säurefällung 96 Proz. des Kaseins wieder gewonnen werden konnten. In Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff konnten dagegen nur 80 Proz. gefällt werden. Höchstwahrscheinlich wirken sich die Proteinxanthogenate dabei günstig aus. Auch in Anwesenheit von Viskose konnte das Kasein beim obigen Alkaligehalt praktisch 100proz. gefällt werden.

Als Koagulationsbad wurden 2 Lösungen hintereinander verwendet. Um möglichst blasenfreie Filme zu erhalten, bestand das erste Koagulationsbad aus 250 g Ammonsulfat und 50 g Kalialaun in 1000 ccm Wasser, das zweite aus 140 ccm konz. Schwefelsäure in 1000 ccm Wasser. Koaguliert wurde bei einer Temperatur von 22,0° C. Die Alkalität der im folgenden verwendeten Viskose entsprach 9 Proz. NaOH.

Aus der Tabelle III und Fig. 3 geht die Abhängigkeit der Quellung der Filme von ihrem Gehalt an Zellulosehydrat bzw. Kasein hervor. Durch steigenden Zusatz an Kasein einerseits und durch abnehmenden Gehalt an Zellulosehydrat anderseits werden die hydrophilen Gruppen der Zellulose bzw. des Kaseins durch nebenvalenz-

Tabelle III. Quellung der Zellulosehydrat—Kasein-Mischfilme (ungegerbt).

Zusammensetzung der Filme	% Wasseraufnahme im Mittel
100 % Zellulosehydrat (Viskose)	27,9
95 % Zellulose + 5 % Kasein	25,4
90 % Zellulose + 10 % Kasein	25,4
85 % Zellulose + 15 % Kasein	24,7
80 % Zellulose + 20 % Kasein	22,8
70 % Zellulose + 30 % Kasein	23,5
60 % Zellulose + 40 % Kasein	21,6
100 % Kasein	35,2

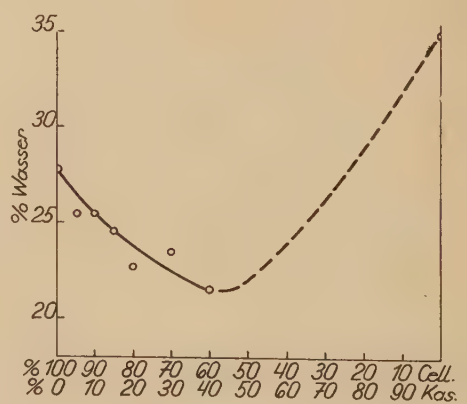


Fig. 3

mäßige Wechselwirkungen blockiert und erniedrigen dadurch die Quellung der Mischfilme. Das Minimum der Quellung dürfte etwa bei 45 Proz. Kasein liegen. Filme mit höherem Kaseingehalt ließen sich nur schwer herstellen.

Da das Kasein aus den Mischfilmen leicht wieder herausgelöst wird, wurde versucht, durch Behandlung mit Formaldehyd die Fixierung herbeizuführen. Aus einer Reihe von Versuchen bei verschiedenen p_H-Werten und Formaldehyd-Konzentrationen ging hervor, daß das Optimum der Gerbung des Kaseins bei p_H-Werten zwischen 6,5 und 7,0 liegt. Mit einer 5proz. Formaldehydlösung kann man bei 20° C bereits nach 30 Minuten die Gerbung erzielen. Formaldehydlösungen höherer Konzentrationen zeigten keine Vorteile. Die Formaldehydbehandlung wurde in Gegenwart von 15 Proz. NaCl durchgeführt, um unnötige Quellungen zu verhindern.

Eine Reihe von Mischfilmen aus Zellulosehydrat und Kasein, mit steigendem Gehalt an Kasein, wurden der Formaldehydbehandlung unterworfen und vor der Entschwefelung im Hygrostaten bei 30° C 24 Stunden lang einer relativen Luftfeuchtigkeit von 78 Proz. ausgesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche gehen aus Tabelle IV und Abb. 4 hervor.

Tabelle IV. Quellung der Zellulosehydrat—Kasein-Mischfilme nach der Behandlung mit Formaldehyd.

Zusammensetzung der Filme	% Wasseraufnahme im Mittel
100% Zellulose (Viskose)	35,4
95% Zellulose + 5% Kasein	32,7
90% Zellulose + 10% Kasein	29,3
85% Zellulose + 15% Kasein	28,9
75% Zellulose + 25% Kasein	28,6
70% Zellulose + 30% Kasein	27,7
60% Zellulose + 40% Kasein	25,9
100% Kasein	23,8

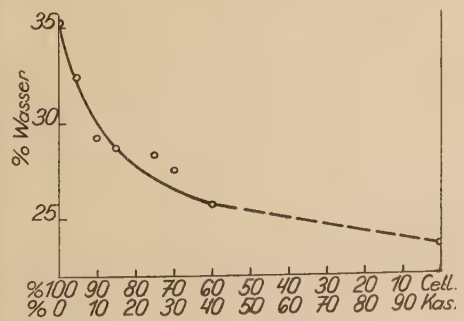


Fig. 4

Wie man sieht, nimmt die Quellung der mit Formaldehyd behandelten Mischfilme gegenüber der der reinen Zellulose stark ab (um Vergleichswerte zu haben, wurden auch die aus 100 Proz. Zellulosehydrat bestehenden Filme unter den gleichen Bedingungen mit Formaldehyd behandelt). Durch die Formaldehydbehandlung erfolgt somit auch bei den Mischfilmen aus Zellulosehydrat und Kasein, ebenso wie vorhin bei Zellulosehydrat und Gelatine nur ein Mischeffekt. Es scheint auch hier so zu liegen, daß die Formaldehydbehandlung die basischen Aminogruppen der Proteine in Anspruch nimmt und sie der Möglichkeit einer Wechselwirkung mit den freien Hydroxylgruppen der Zellulosehydrate entzieht.

Von Interesse war zu prüfen, ob durch die gewählte Formaldehydbehandlung die Beständigkeit der Mischfilme gegen saure Lösungen bei erhöhter Temperatur ausreicht. Wir haben die mit Formaldehyd, wie oben beschrieben, gegerbten Mischfilme aus Zellulosehydrat und Kasein in Wasser bei verschiedenen p_H-Werten 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 95° C behandelt. In den Mischfilmen waren 73 Proz. Zellulosehydrat und 27 Proz. Kasein enthalten.

Aus der Fig. 5 ist zu ersehen, daß die Formaldehydbehandlung keinesfalls ausreicht, um in sauren oder alkalischen Lösungen bei erhöhter Temperatur eine genügende Beständigkeit des Kaseins herbeizuführen. Die aus Kjeldahl-Bestimmungen errechneten Stickstoffwerte der Mischfilme zeigten in allen Gebieten eine Abnahme des Kaseingehaltes der Mischfilme. Das Optimum der Stabilität liegt bei etwa $p_H = 6$ bis 6,5, aber auch dabei werden rund 4 Proz. des in den Mischfilmen enthaltenen Kaseins herausgelöst. (In der Fig. 5 ist auf der Ordinate der Kasein-Gehalt der Mischfilme nach der Behandlung aufgetragen.)

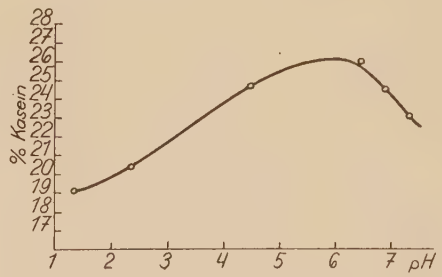


Fig. 5

Da bei diesen Untersuchungen die Filme nicht getrocknet, sondern noch feucht der Behandlung bei den verschiedenen p_H-Werten unter-

worfen wurden, war immerhin die Möglichkeit gegeben, daß das Fehlen der Zwischentrocknung die Ergebnisse beeinflussen könnte. Von der Erwägung ausgehend, daß durch das Trocknen die Mizellabstände verringert werden, die der Gerbung zugänglichen Gruppen einander näherrücken und so Vernetzungen durch den Gerbstoff zugänglicher werden, wurden bei einer Serie von weiteren Versuchen die Mischfilme bei 105° C 60 Stunden lang getrocknet. Diese als extrem anzusprechende Trocknung, die u. U. auch eine Art Verhornung mit sich bringen kann, hat bei Mischfilmen, die 72 Proz. Zellulosehydrat und 28 Proz. Kasein enthielten, zu dem interessanten Ergebnis geführt, daß in dem p_H-Gebiet von 1,38 bis 6,91 bei einer 2stündigen Behandlung in Wasser von 95° C nur etwa 0,3 bis 1,5 Proz. Kasein in Lösung gingen. Obwohl man praktisch die Trocknung nicht so weitgehend durchführen würde, zeigen diese Versuche, daß die Zwischentrocknung von wesentlichem Einfluß auf die Wirksamkeit der Formaldehydbehandlung ist.

Weitere Versuche haben sich mit der Frage beschäftigt, ob es möglich wäre, durch Anwendung von anderen auf das Kasein gerbend wirkenden Agenzien eine Verbesserung der Beständigkeit gegen kochendes Wasser bei verschiedenen p_H-Werten und ebenso eine Verminderung des Quellungsgrades zu erreichen. Zunächst wurde durch Viskositätsmessungen an Kaseinlösungen bei verschiedenen p_H-Werten mit und ohne Gerbstoffen untersucht, ob durch evtl. Vernetzungen der Kaseinmoleküle durch die gerbenden Agenzien größere Molekülaggregate entstehen und eine Erhöhung der Viskosität mit sich bringen. Als gerbende Agenzien wurden $CrCl_3$, bas. Chromsulfat, $Ce(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ und CH_2O verwendet. Über diese Untersuchungen, die sehr interessante Ergebnisse gebracht haben, wollen wir a. a. O. berichten.

Mit den erwähnten Gerbstoffen wurden Mischfilme aus Zellulosehydrat und Kasein behandelt, um feststellen zu können, ob einer dieser Gerbstoffe oder eine mineralische Nachgerbung von mit Formaldehyd vorgegerbten Mischfilmen eine erhöhte Stabilität sowie eine Erniedrigung der Quellung herbeiführen könnte. Zunächst wurde mit basischem Chromsulfat bei verschiedenen p_H-Werten gegerbt. Aus der Fig. 6 ist zu ersehen (Ordinate: Kasein-Gehalt der Mischfilme nach der Behandlung), daß bei einem Mischfilm, dessen Zellulosehydratgehalt 74 Proz. und dessen Kaseingehalt 26 Proz. betrug, das Optimum der Gerbungswirkung bei $p_H = 5{,}1$ liegt. Oberhalb und unterhalb dieses p_H-Wertes fällt die Kurve stark ab, d. h. die Gerbungswirkung geht rasch zurück. Aber auch im Optimum ist die Gerbungswirkung nicht besser als bei der oben beschriebenen Behandlung mit Formaldehyd. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch die Versuche mit Zernitrat als Gerbstoff. Gerbungen mit Zirkonoxychlorid schlugen fehl.

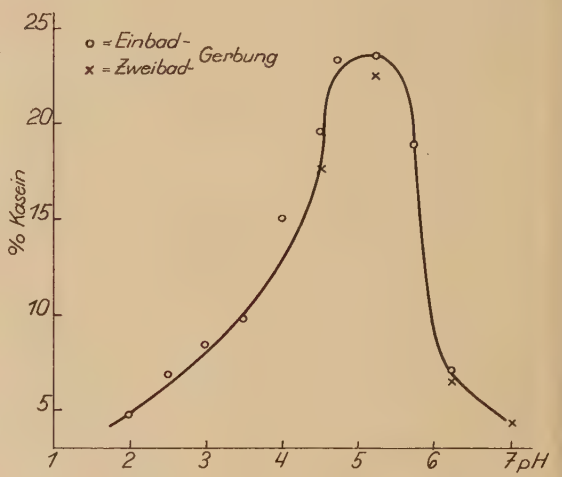


Fig. 6

Da die optimale Wirkung sowohl der Chrom- wie auch der Cer-Gerbung in der Nähe von $p_H = 5$ liegt, um dann nach beiden Seiten der p_H-Werte stark abzusinken, sind diese Gerbungswirkungen gegen Alkali empfindlich und werden z. B. bei der im alkalischen Medium erfolgenden Entschwefelung weitgehend aufgehoben, was bei der Formaldehydgerbung nicht der Fall ist. Anderseits sind die mit Chrom gegerbten Mischfilme im sauren Medium und somit z. B. beim sauren Färben beständiger als die mit Formaldehyd gegerbten.

Wir haben aus diesen Gründen mit Formaldehyd vorgegerbte Mischfilme der Entschwefelung unterworfen und nachher mit Chrom- bzw. Cer-Salzen nachgegerbt. Die Mischfilme enthielten 72 Proz. Zellulosehydrat und 28 Proz. Kasein. Vorgegerbt wurde mit 5 Proz. Formaldehyd und 15 Proz. Kochsalz enthaltenden wässerigen Lösungen 5 Stunden lang bei $p_H = 7{,}0$. Dann wurde entschwefelt und bei $p_H = 5{,}0$ mit basischem Chromsulfat nachgegerbt. Die so behandelten Filme wurden, ohne vorher getrocknet zu werden, in Wasser 2 Stunden lang bei 95° C und verschiedenen p_H-Werten behandelt. Aus den Kjeldahl-Bestimmungen wurde der Kaseingehalt der

Mischfilme nach dieser Behandlung errechnet. (Vgl. Ordinaten der Fig. 7.) In einem p_H-Gebiet von 1,41 bis 6,58 waren die Mischfilme, die mit Chrom nachgegerbt wurden, wesentlich stabiler als die nur mit Formaldehyd behandelten. Nachgerbungen mit Zirkonoxychlorid waren weniger günstig, Nachgerbungen mit Zernitrat ohne Einfluß. Aus der Fig. 7 ist zu ersehen, daß, wie zu erwarten war, die Nachbehandlung mit Chrom eine weitgehende Verbesserung der Beständigkeit der Filme, die mit Chrom nachgegerbt wurden, herbeiführen konnte (In der Fig. 7 stellt die gestrichelt gezeichnete Kurve das Verhalten der nur mit Formaldehyd gegerbten Mischfilme dar).

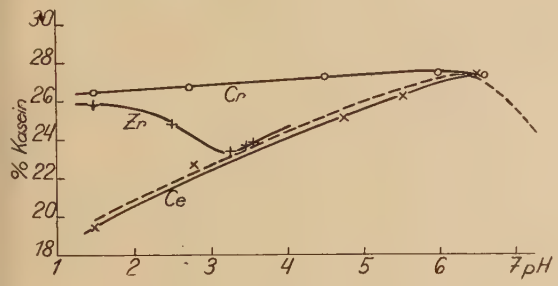


Fig. 7

Die Cer-Nachgerbung zeigt keinen zusätzlichen Effekt. Die Kurve läuft parallel mit derjenigen, die bei mit Formaldehyd allein behandelten Mischfilmen erhalten wird, d. h. die Cer-Gerbung war praktisch ohne Wirkung. Bei der Nachgerbung mit Zirkon sieht man, daß diese in stärker sauren Gebieten wirksam ist, nimmt aber dann bei einem p_H-Wert von 2 ab und fällt bei einem p_H-Wert von 3,3 bis zu einem Minimum, von wo ab bei höheren p_H-Werten die Formaldehyd-Vorgerbung allein zur Wirkung kommt.

Mischfilme, die einer Zwischentrocknung unterworfen worden sind, zeigen im Sinne des Obengesagten eine praktisch vollständige Stabilität.

Die unter den oben beschriebenen, verschiedenen Bedingungen behandelten Filme wurden auf ihre Wasseraufnahme in feuchter Atmosphäre untersucht. Die Filme enthielten 70 Proz. Zellulosehydrat und 30 Proz. Kasein. Sie wurden mit Formaldehyd vorgegerbt. Die Nachgerbungen erfolgten mit Chrom- bzw. Zer- bzw. Zirkonsalzen. Die Quellungsmessungen wurden bei 30,0° C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 76 Proz. 50 Stunden lang durchgeführt. Aus der Tabelle V gehen die Ergebnisse hervor.

Tabelle V. Quellung der mit Formaldehyd vorbehandelten Mischfilme aus Zellulosehydrat und Kasein.

Art der Behandlung	% Wasseraufnahme im Mittel
nicht nachgegerbt	27,9
mit Cr nachgegerbt	25,0
mit Ce nachgegerbt	28,0
mit Zr nachgegerbt	26,7

Bemerkt sei, daß sämtliche Mischfilme jeweils vor den Quellungsmessungen auf den gleichen p_H-Wert von 5,0 gebracht worden sind. Nach den Ergebnissen ist die Beeinflussung der Quellung durch das Nachgerben mit Chrom am günstigsten, wenn auch zweifellos die zusätzliche Wirkung an und für sich nicht groß ist.

Sämtliche in der Tabelle V angeführten Mischfilme wurden bei einem p_H-Wert von 1,4 mit sauren Farbstoffen gefärbt. Sie verhielten sich so, wie Filme aus reinen Proteinen.

Schließlich wurde untersucht, wie sich Mischfilme aus Zellulosehydrat und Blutalbumin verhalten. Es hat sich gezeigt, daß man praktisch die gleichen Ergebnisse wie bei Zellulosehydrat + Gelatine bzw. Kasein erzielen kann. Die Wechselbeziehung zwischen Kasein und Blutalbumin hat bei steigendem Zusatz von Blut-

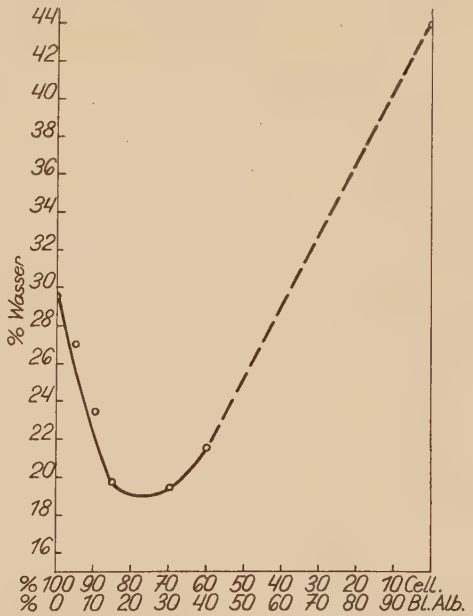


Fig. 8

albumin zu einer Quellungserniedrigung bis zu einem Minimum geführt, nach dessen Überschreitung bei weiterem Zusatz von Blutalbumin die größere Quellung desselben überwiegt. Daß in der absoluten Größe der die Quellung vermindernden Wirkung der verschiedenen untersuchten Proteinsubstanzen Unterschiede vorliegen, ist leicht verständlich und hängt mit den Eigentümlichkeiten des molekularen Aufbaus der verwendeten Proteine zusammen. Auch eine Behandlung der aus Zellulosehydrat und Blutalbumin bestehenden Mischfilme mit Formaldehyd hat zu den analogen Ergebnissen geführt, wie bei den entsprechenden anderen Mischfilmen oben beschrieben worden ist. Die Fig. 8 zeigt das Verhalten der Zellulosehydrat—Blutalbumin-Mischfilme ohne Formaldehydbehandlung, die Fig. 9 diejenige nach der Formaldehydbehandlung.

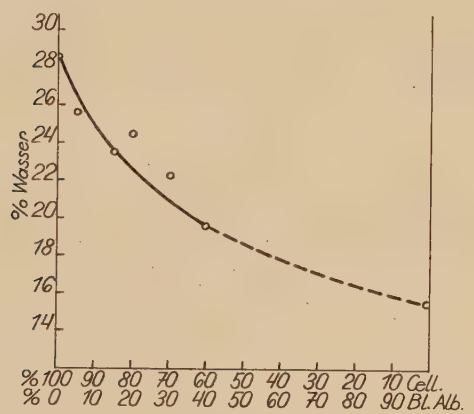


Fig. 9

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

1. Zwischen Zellulosehydrat einerseits und den untersuchten Proteinen (Gelatine, Kasein, Blutalbumin) anderseits bestehen in ihren Gemischen Wechselbeziehungen nebenvalenzmäßiger Art. Ihre hydrophilen Gruppen werden durch diese Wechselwirkungen gegenseitig nebenvalenzmäßig blockiert, wobei die für die Quellung hauptsächlich verantwortlichen freien Hydroxyl- bzw. Aminogruppen nicht mehr im vollen Umfange der Quellung zur Verfügung stehen. Nach Überschreiten eines bestimmten Anteils an Protein in den Gemischen nimmt die Quellung wieder zu, da die ungegerbten Proteine in größerem Maße quellen als die Zellulosehydrate.

2. Das Maß der Quellungserniedrigung ist bei den verwendeten Proteinen verschieden und hängt vom molekularen Aufbau derselben ab. Das Minimum der Quellung liegt bei nicht gegerbten Mischfilmen aus Zellulosehydrat und Gelatine bei einem Gehalt von 10 Proz. Gelatine, bei Mischfilmen aus Zellulosehydrat und Kasein bei 45 Proz. Kasein und schließlich bei Mischfilmen aus Zellulosehydrat und Blutalbumin bei 25 Proz. Blutalbumin. Die größte Erniedrigung der Quellung der Zellulosehydrate wird durch Zusatz von Blutalbumin erreicht.

3. Gerbende Behandlungen der Mischfilme mit Formaldehyd oder mineralischen Gerbstoffen heben die gegenseitige Blockierung der hydrophilen Gruppen auf, da der chemische Eingriff der Gerbung die nebenvalenzmäßigen Wirkungen übersteigt. Bei derartigen gegerbten Mischfilmen tritt lediglich ein Mischeffekt zwischen der Quellung der Zellulosehydrate und der durch Gerben verminderten Quellung der Proteine ein.

4. Das Gerbungsoptimum der Mischfilme liegt je nach dem Gerbstoff bei verschiedenen p_H-Werten. Besonders günstige Wirkungen wurden mit einer Kombinationsgerbung unter Anwendung von Formaldehyd für die Vorgerbung und Chromsalzen für die Nachgerbung erzielt. Wahrscheinlich kann man die Wirkung der Chromgerbung noch verbessern. Versuche in dieser Richtung sind noch im Gang.

Weitere Untersuchungen sollen nun die Frage klären, ob und in welchem Ausmaße die Knitterfestigkeit von Zellulosehydratseiden durch Anwesenheit von Proteinsubstanzen mit Rücksicht auf die Beeinflussung der Quellung verändert werden kann[1]).

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul-Dresden.

Zur Geschichte der therapeutischen Kolloidchemie, insbesondere des kolloiden Silbers.

Von Rich. Müller (Radebeul). (Eingegangen am 22. Juni 1940)

Bei Ernst Mohr „Zur Erinnerung an Ernst von Meyer" (1) findet sich folgender Bericht: „Darauf regte E. v. Meyer die Darstellung des kolloidalen Silbers auf Grund der Carey Leaschen Arbeiten in der Chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul an. Das ‚Collargol' fand bald mannigfaltige Anwendung in der Heilkunde; die Untersuchungen dieser Substanz wurden für A. Lottermoser der Ausgangspunkt seiner ausgedehnten kolloidchemischen Arbeiten."

Die Verdienste A. Lottermoser's, der am 17. Juli seinen 70. Geburtstag feiert, um die Kolloidchemie sind schon aus berufenerem Munde (2) gewürdigt worden. Heute ist es vielleicht von einigem Wert, auch den anderen, aus der Anregung E. v. Meyer's hervorgegangenen „Zweig" kolloidchemischer Arbeit aufzuzeigen. Es gibt dafür verschiedene Gründe. Einmal leben heute nur noch zwei Forscher (Lottermoser und von Hoessle) aus der damaligen Zeit, die aus eigenem Erleben über diese Dinge Bescheid wissen und u. U. falsche Darstellungen berichtigen können. Zum anderen handelt es sich hier — wenn man von solchen (vor Entfaltung der Kolloidchemie handwerksmäßigen) technischen Verfahren, wie z. B. der Erzeugung von Quarg aus Milch oder der empirischen Beschäftigung mit kolloiden Erscheinungen in der keramischen oder Seifenindustrie absieht — um die erste bewußte Anwendung der Besonderheiten kolloider Systeme „die nicht auf einem gelegentlichen Versuch mit einem zufällig gefundenen Mittel beruht, sondern einen Beweis für die Richtigkeit theoretischer Erwägungen und konsequenter, zielbewußter Experimente darzustellen scheint" (B. Credé) (3). Besonders erfreulich ist dabei, daß sich diese „theoretischen Erwägungen", die in obigem Sinne zum ersten technischen kolloiden Präparat führten, 43 Jahre lang bis heute im wesentlichen als folgerichtig erwiesen haben.

Ein weiterer Grund für diese Bemerkung sind einige — wie wir unten sehen werden — irrtümliche Mitteilungen, die Eingang ins Schrifttum gefunden haben.

Es ist fernerhin für den als Erfinder und Forscher Tätigen oftmals von großem Reiz, den Weg und die entgegenstehenden Schwierigkeiten in den Arbeiten früherer erfolgreicher Erfinder und Entdecker zu erkennen.

Der letzte, aber nicht geringste Grund ist das Bestreben, die Namen einiger um die Kolloidchemie verdienter Forscher, die der älteren Generation ohne weiteres geläufig waren, der jüngeren aber verloren gegangen sind, wieder mit den Darstellungen der Geschichte der Kolloidchemie zu verknüpfen.

Der Leipziger Gynäkologe Karl Siegm. Franz Credé (1819—1892) ist der erfolgreiche Bekämpfer des Augentrippers der Neugeborenen. Das heute noch geübte „Credéisieren" besteht im Einträufeln einer 1 proz. Silbernitratlösung in die Augen gleich nach der Geburt. Damit war die bakterizide Wirkung des Silbers praktisch festgestellt. Sein Sohn, der Dresdener Chirurg Benno Credé (1847—1929) „blieb dem Silber treu". Er versuchte mit Silber auch die Bekämpfung innerer Infektionskrankheiten. Wegen der Schwermetallsalzwirkung des Höllensteins bemühte er sich in Zusammenarbeit mit der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul, Verbindungen mit „maskiertem" Silber herzustellen. 1895 erschienen als Ergebnis dieser gemeinsamen Arbeiten das „Actol" (milchsaures Silber) und „Itrol" (zitronensaures Silber) im Handel. Sie sind an sich noch nichts Besonderes, zumal schon vor 1895 Kaseinsilber (Argonin mit 4,2 Proz. Ag) und Azethylendiaminsilbernitrat (Argentamin mit 6,35 Proz. Ag) in der Therapie bekannt waren. Das von Neisser empfohlene Protargol (8,3 proz. Eiweiß-Silber-„Salz") (4) ist erst im Jahre 1897 herausgebracht worden.

Credés obengenannte Präparate zeigten im biologischen Milieu beim notwendig werdenden Übergang zu höheren Konzentrationen sogar z. T. noch typische Schwermetallsalzflockungen. Er berichtet darüber wie folgt (3): „Die Einwirkungen waren wieder in einigen Fällen (Phlegmone, Erysipel, Milzbrand) ganz ausgesprochene. Es zeigte sich aber ein Übelstand, der mich veranlaßte, in dieser Weise nicht weiter vorzugehen. Bei vielen Individuen bildeten sich am Ort der Einspritzung Eiweißgerinnungen, welche den bei weitem größten Teil des Aktols an dieser Stelle festlegten und seine Einwirkung auf den Gesamtorganismus verhinderten." Er schloß daraus: „Die Versuche mit Silber fortzusetzen, war angezeigt, diejenigen mit Silbersalzen auf-

zugeben aber notwendig." Es folgen nun schon ziemlich scharf umrissene Vorstellungen, welche Eigenschaften (nämlich kolloide) das Silber, um zum Ziel zu kommen, haben müsse. Credé und die mit ihm in der Chemischen Fabrik von Heyden arbeitenden Chemiker hatten das Glück, durch Ernst v. Meyer (1847—1916) auf die Arbeiten von Carey Lea (1889) über das kolloide Silber hingewiesen zu werden. E. v. M. verbanden verwandtschaftliche Beziehungen mit der Familie des einen Gründers (Kolbe) der Firma. Man ging sofort daran, dieses Präparat herzustellen. Credé's klinische Versuche zeigten bald, daß die oben genannten grundsätzlichen Schwierigkeiten mit diesem Präparat überwunden waren. Franz Engelmann (gest. 1907) richtete — ohne Vorbild für die technische Fabrikation von Kolloiden, aber auf der Herstellungsmethode Carey Leas fußend — den ersten Fabrikbetrieb zur Erzeugung von koll. Silber ein. Er war damit — unter Berücksichtigung der oben gemachten Einschränkung — wohl der erste technische Kolloidchemiker. Schon am 23. August 1897 übergab Credé durch einen Vortrag auf dem 12. intern. med. Kongreß zu Moskau (3) das Präparat (seit 1899 „Collargol") dem Handel. A. Lottermoser und E. v. Meyer veröffentlichten die ersten kolloidchemischen Untersuchungen dieses Heilmittels (5). (A. Lottermoser's erste kolloidchemische Arbeit.)

Aber schon bald stellten sich die leidigen, seitdem jedem technischen Kolloidchemiker bei Herstellung hochkonzentrierter Kolloide bekannten Sorgen um die Haltbarkeit des Präparates ein. Schon Credé (3) gibt Andeutungen zur Überwindung dieser Schwierigkeit: „In eiweißhaltigen Flüssigkeiten ... löst es sich ebenfalls und bleibt noch besser als in Wasser und dauernd in Lösung. Salze und Säuren beeinflussen es in diesen tierischen Flüssigkeiten sogar sehr viel weniger als in rein wässerigen Lösungen, was ein wichtiger therapeutischer Umstand ist. Bei Darreichung durch den Magen oder als Einlauf, auch durch die Haut, empfiehlt sich daher der Zusatz von 1—2 Proz. Hühnereiweiß (6)." Als Franz Engelmann zur Errichtung einer chemischen Fabrik in Garfield nach USA gesandt wurde, übertrug man die Fortsetzung dieser Arbeiten einem Chemiker, der durch seine etwa 1894 begonnenen Arbeiten über die damals sehr beliebten Nährpräparate auf dem Eiweißgebiet besondere Erfahrungen und Kenntnisse erworben hatte. Es war Carl Hermann Edler von Hoessle (geb. 1869). Seine Bemühungen führten zu einem vollen Erfolg. Das Präparat war nunmehr auch intravenös ohne weiteres verträglich. 1902 wurde das bisherige Fabrikationsverfahren völlig umgestellt. Das nunmehr fabrizierte koll. Silber enthielt von nun an neben 72 Proz. Ag etwa 28 Proz. eines besonderen Schutzkolloides. Welch langwierige Kleinarbeit in technischem Ausmaß hier von C. H. von Hoessle, der auch in der Folgezeit auf dem Gebiet der pharmazeutischen und technischen Kolloidchemie bahnbrechend tätig war, geleistet worden ist, kann nur der völlig ermessen, der z. B. weiß, daß eine geringfügige vorübergehende Fabrikationsänderung, die in der Zeit des Weltkrieges wegen Rohstoffmangel vorgenommen werden mußte, sofort zu Erzeugnissen führte, die nur etwa 1 Jahr lang lösungsfähig haltbar waren, während das Collargol sonst bei entsprechender Verpackung 10 Jahre und länger unverändert bleibt. Die ultramikroskopisch gemessenen Werte für die Teilchengröße, z. B. schwanken nämlich selbst nach so langer Lagerung — wie beim frischen Collargol — zahlenmäßig höchstens zwischen 12,8 und 14,2 mμ (Immersions-Spaltultramikroskop). Diese Ergebnisse stimmen bei Berücksichtigung der Eigenart der einzelnen Meßmethoden (Sekundärteilchen) gut mit älteren (7) und neueren (8) röntgenographischen und übermikroskopischen (9) Untersuchungen überein.

Im Schrifttum sind einige abweichende Angaben gemacht worden.

Die Bemerkung Foerster's (10), daß Hempel den Hinweis auf das Carey Lea'sche Silber gegeben habe, scheint, wie unsere Darstellung zeigt, auf einer Verwechslung zu beruhen. Herrn Professor Dr. Lottermoser, der von Hempels Mitwirkung nichts weiß, verdanke ich die Mitteilung, daß Foerster kaum aus eigenem etwas über diese Dinge wissen könne, da er erst später nach Dresden gekommen ist. Offensichtlich ungenau und irreführend ist auch die Mitteilung im Kommentar zum Deutschen Arzneibuch (11). Die dort gegebene Darstellung, die man so auffassen muß, als ob Credé bis ins Jahr 1897 hinein, z. B. im Unguentum Credé, ein Argentum colloidale anderer Herkunft benutzt hätte, und als ob zwischen ihm und der Chemischen Fabrik von Heyden gar keine Beziehungen bestanden hätten, beruht nach der nun wiederholt angeführten eigenen Mitteilung Credé's (3) offenbar auf einem Irrtum späterer Zeit. Die enge Zusammenarbeit geht schon daraus hervor, daß die Chemische Fabrik von Heyden seit dem 27. Mai 1896 mit Zustimmung Credé's dessen Namen

für Silberpräparate als Warenzeichen führen darf. Die Technik hat sich also frühzeitig der Kolloidchemie bemächtigt (12). Lange vor Beendigung des sogar heute noch bisweilen aufflackernden Kampfes um die wissenschaftliche Bedeutung der Kolloidchemie hat man auf therapeutischem Gebiet praktische Folgerungen gezogen. Wie weit diese Männer damals ihrer Zeit vorausgeeilt waren, soll zum Schluß nur durch den Hinweis aufgezeigt werden, daß man das kolloide Silber zwar wegen seiner praktischen Bedeutung sehr zeitig in die Arzneibücher aufgenommen hat, daß sich darin aber trotz vieler Bemühungen (genannt seien nur Dreeser, Utz, Harnack, J. Voigt, Neergard, Dietzel) auch heute noch keine Untersuchungsvorschrift findet, die der kolloiden Natur des Präparates gerecht wird. Abschließend möchte ich den Herren Professor Dr. A. Lottermoser und Dr. Carl H. Edler von Hoessle für die Nachprüfung meiner Angaben bestens danken.

Literatur.

1. J. prakt. Chem. (2), **95**, 14 (1917).
2. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **52**, 129 (1930).
3. B. Credé, Arch. klin. Chirurgie **55**, Heft 4 (1897).
4. Dermatol.Zbl. 1897, Nr. 1, S. 3; E. Merck, Darmstadt, Bericht über das Jahr 1897, S. 128; A. Eichengrün, Über Protargol, Pharmaz. Zentralhalle **38**, 639 (1897).
5. J. prakt. Chem. (2) **56**, 241 (1897).
6. S. a. A. Lottermoser und E. v. Meyer, loc. cit. Die Arbeit stammt ebenfalls aus dem August 1897. Die Angaben Credé's gehen u. U. darauf zurück.
7. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie III. Aufl. (Leipzig), 404.
8. Freyer, Diss. (Dresden 1939).
9. v. Borries und Ruska u. a. Wiss. Veröffentl. aus den Siemens-Werken **17**, 103 (1938); Z. techn. Physik **20**, 232 (1939); Naturwiss. **27**, 582 (1939); Z. Mikrosk. **56**, 327 (1939).
10. Z. Elektrochem. **18**, 530 (1912).
11. Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe (1926), I, 269.
12. Wo. Ostwald, Kolloidchemische Forschung und chemische Industrie, Z. Elektrochem. **41**, 412 (1935).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Eucken, A., und W. Hunsmann-Göttingen, Physik.-chem. Inst., **Kalorimetrische Untersuchungen der physikalischen und aktivierten Adsorption des Wasserstoffs an Nickel.** (Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 163, 1939.)

Bei der Adsorption von Gasen an festen Körpern ist zu unterscheiden die physikalische und die aktivierte Adsorption. Erstere kommt zustande durch die van der Waals'sche Molekularattraktion, letztere durch vorwiegende chemische Kräfte. Nach dem bisher nur kleinen Schrifttum ist die mittlere Verweilzeit der Gasmolekeln nach ihrem Aufprall auf Oberflächen reiner Metalle (im Gegensatz zu schwach oxydierten Metallen, Glas usw.) nur sehr kurz und damit die van der Waals'sche Adsorptionsenergie verhältnismäßig klein.

Die kalorimetrisch und mittels einer Desorptionsmethode durchgeführte Untersuchung der beiden Adsorptionsarten von H_2 an Ni bei den Adsorptionstemperaturen von 20°, 90°, 195° und 273° K sollte folgende Fragen beantworten: 1. Besteht ein Zusammenhang zwischen der chemischen Adsorptionswärme und den Aktivierungswärmen bei der Desorption bzw. Adsorption? 2. Wie groß ist tatsächlich die van der Waals'sche Adsorptionswärme eines Gases an einem reinen Metall? 3. Gibt es bei sehr tiefen Temperaturen in meßbarer Anzahl Übergänge zwischen beiden Adsorptionszuständen (Tunnel-Effekt)?

Zu 1. Die Aktivierungswärme bei der Desorption zeigt zwei ziemlich scharf voneinander getrennte Zentrenarten mit 9 bis 10 kcal/Mol (14 Proz. der gesamten adsorbierenden Stellen) und 18 bis 22 kcal/Mol (86 Proz.), während die zugehörigen Adsorptionswärmen entlang einem etwa linear verlaufendem Bande von 4 bis 21 kcal/Mol ansteigen. — Zu 2. Die Wärmetönung der van der Waals'schen Adsorption ist im Mittel 800 cal/Mol. Sie ist sehr stark von der Belegungsdichte abhängig. — Zu 3. Ein Tunnel-Effekt wurde bei sehr tiefen Temperaturen nicht beobachtet.

Das hier entworfene Bild der Verteilung der Adsorptions-, Aktivierungs- und Desaktivierungswärmen darf vorläufig noch nicht auf andere Systeme übertragen werden. Nach älteren Untersuchungen, die noch nicht die hier angewandte Desorptionsmethode benutzen, sind die Verhältnisse bei anderen Systemen anders als bei Ni—H_2.

Die Frage kann gestellt werden, ob bestimmte Bezirke in der Kurve der Verteilung von Desaktivierungsenergie und Adsorptionswärme über die aktivierten Stellen verantwortlich zu machen sind für die heterogene Katalyse. Bei 83° K wurde zwar keine Hydrierung des Äthylens mehr beobachtet. Man darf daraus aber nicht schließen, daß jene Bezirke, von denen bei 83° der Wasserstoff allein noch aktiv adsorbiert wird, katalytisch unwirksam seien. Der Umsatz kann durch die bei dieser Temperatur erfolgende Kondensation des Äthylens zu sehr gehemmt sein. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Germer, L. M., und K. H. Storks-New York, Bell Teleph. Lab., **Geriebene Filme von Bariumstearat und Stearinsäure.** (Physic. Rev. (II) **55**, 648, 1939.)

Hat man solche Filme auf poliertem Chrom oder natürlichen Kristallflächen von Siliziumkarbidkri-

stallen hergestellt, so geben sie nach dem Reiben mit weichem Papier Elektronenbeugungsbilder nach dem Reflexionsverfahren. Nach stärkerem Reiben zeigt sich eine Einzelmolekülage. Die Achsen stehen fast senkrecht zur Oberfläche. Beim Bariumstearat sind die Kohlenwasserstoffketten schärfer geordnet als bei der Stearinsäure. Das Gleiche findet sich bei den nicht geriebenen Filmen, die nach dem Verfahren von Langmuir und Blodgett gewonnen wurden. Weniger stark geriebene Filme sind dicker. Die Kohlenwasserstoffketten des Bariumstearats stehen darin noch senkrecht, aber die seitliche Anordnung ist weniger regelmäßig.

Die in dickeren Schichten etwas geneigten Ketten halten ein wiederholtes Reiben aus, wenn es in der gleichen Richtung erfolgt wie das erstemal. Beim Reiben in der entgegengesetzten Richtung verschwinden sie jedoch. R. E. Lg.

Fenner, E.-Erlangen, **Zur Herstellung dünner Metallfolien.** (Z. techn. Physik **20**, 295, 1939.)

Statt der NaCl-Kristalle, auf welche Metalle aufgedampft werden, benutzt Fenner jetzt Glasplatten, auf welche vorher eine dünne NaCl-Schicht aufgedampft war. Obgleich diese Folien nicht die Güte der nach dem ersten Verfahren hergestellten haben, läßt sich das Verfahren zur technischen Herstellung von Selensperrschichtphotoelementen benutzen.

R. E. Lg.

Raub, E., und M. Wittum-Schwäbisch-Gmünd, **Oberflächenschutz von Zink und Zinklegierungen.** (Z. Metallkunde **31**, 269, 1939.)

Den besten Schutz bilden durch Chromate entstandene Schichten. Aber sie müssen porenfrei sein, da sonst durch Lokalelementbildung die Korrosion befördert wird. R. E. Lg.

Hilsch, R.-Göttingen, I. physik. Inst., **Die optische Absorption supraleitender Zinnschichten.** (Physik. Z. **40**, 592, 1939.)

Beim Übergang in dieser tritt keine Änderung der optischen Durchlässigkeit ein. In KCl-Kristallen verteiltes kolloides Pb und Tl ändert sein optisches Verhalten nicht beim Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Heliums. R. E. Lg.

Bowden, F. P., und T. P. Hughes-Cambridge, Engl., **Die Reibung von reinen Metallen und der Einfluß absorbierter Gase.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **172**, 263, 1939.)

Messung der Reibung von Ni auf Ni, von Ni auf W, von Cu auf Cu und von Au auf Au. Werden die Flächen nach der üblichen Reinigung noch durch elektrisches Erhitzen im Vakuum von der Oxydschicht und den adsorbierten Gasen befreit, so konnte die Reibung bis auf das 20fache steigen. Zutritt von Spuren O_2 oder Hg-Dampf vermindert die Reibung erheblich, nicht aber H_2 oder N_2. R. E. Lg.

Bowden, F. P., und T. P. Hughes, **Der Mechanismus des Gleitens auf Eis und Schnee.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **172**, 280, 1939.)

Bei — 140° entspricht die Reibung auf Eis etwa der Reibung von anderen festen Stoffen aufeinander. Bei Temperaturen näher beim Gefrierpunkt tritt eine erhebliche Schmierwirkung durch den etwa 70 μ dicken Wasserfilm ein. Für dessen Entstehung ist in der Hauptsache die Reibungswärme verantwortlich zu machen, dagegen nur in geringem Maß die von Tyndall bevorzugte Gefrierpunktserniedrigung durch Druck. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Fricke, H., und L. E. Jacobson-Cold Spring Harbor, N. Y., James Labor., **Eine dielektrische Untersuchung des Gelatine—Wasser-Systems.** (J. physic. Chem. **43**, 781, 1939.)

Aus den Messungen der DE. und der Hochfrequenzleitfähigkeit ist zu schließen, daß in Gelatinegelen und -solen ein Teil des Wassers in orientierter Form vorhanden ist. Dieser Anteil verhält sich so wie das Kristallwasser der Seignettesalzkristalle. Es kommen 1,5 g von so gebundenem Wasser auf 1 g Gelatine. Die Dicke dieses Films ist etwa 0,1 μ.

R. E. Lg.

Hartmann, G. K., und A. B. Focke-Providence, Brown Univ., **Absorption von Ultraschallwellen in Wasser und wässerigen Suspensionen.** (Physic. Rev. [2] **56**, 217, 1939.)

Bei der Deutung der gefundenen Unterschiede ist zu berücksichtigen, daß die untersuchten Lykopodiumsporen bei gewissen Frequenzen nicht als vollkommen starr angesehen werden können. R. E. Lg.

Sano, J.-Tokio, Chem. Inst., **Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung von Platinkarbonyl-Solen.** (Bull. chem. Soc. Japan **15**, 106, 1940.)

Sano hatte 1934 rote Sole erhalten, wenn er CO durch eine Lösung von H_2PtCl_6 leitete. Sie enthalten neben Platinkarbonyl auch kolloides Platin.

Die günstigste Konzentration der Ausgangslösung ist 0,01—0,08 Proz. Die Temperatur hat wenig Einfluß. Geht man jedoch bis zu 80° C, so ändert sich die Farbe in Braunrot bis Dunkelbraun. Geht man mit der Konzentration über 0,1 Proz., so muß man in der Kälte arbeiten. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Pohlmann, R.-Berlin, Phys.-chem. Univ.-Inst., **Über die Möglichkeit einer akustischen Abbildung in Analogie zur optischen. Das Problem der Sicht durch undurchsichtige Medien.** (Z. Physik **113**, 697, 1938. — Angew. Chem. **53**, 237, 1940.)

Als Gegenstück zur Mattscheibe bei der Aufnahme der durch besondere Spiegel oder Linsen gerichteten Ultraschallstrahlen dient eine Flüssigkeitsschicht mit sehr vielen Rayleigh-Scheiben, die sich senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Schalls einzustellen versuchen. Aluminiumsplitter in Xylol haben sich dafür besonders bewährt. Die Einstellung erfolgt in etwa $^1/_{10}$ Sekunde und wird photographisch aufgenommen. — Es lassen sich dadurch auch dünne Risse in einem Metall abbilden. R. E. Lg.

Hilsch, R.-Göttingen, **Eine Nebelkammer für Vorlesungsversuche.** (Physik. Z. **40**, 594, 1939.)

Radialexpansion wie bei G. Herzog (1937) und F. Trey (1938). Jedoch werden die von diesen benutzten elastischen Gummimembranen vermieden, da sie zu rasch altern. Dafür eine Expansionspumpe.

R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Pick, H.-Göttingen, I. Physik. Inst., **Über die Farbzentren in KCl-Kristallen mit kleinen Zusätzen von Erdalkalichloriden.** (Ann. Physik [5] **35**, 73, 1939.)

Kolloidphysikalisch ist bemerkenswert, daß bei der Behandlung dieser Kristalle mit K-Dampf die Bildung der Farbzentren etwa 5mal so schnell wie bei reinen KCl-Kristallen erfolgt. Das ist bedingt durch eine viel größere Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen. Auch Wasserstoff diffundiert sehr viel schneller in Kristallen mit diesem Zusatz als in reinen. R. E. Lg.

Jasmund, K.-Göttingen, Sedimentpetrogr. Inst. **Über den Mineralbestand einiger Kaoline unter besonderer Berücksichtigung der kolloiden Größenordnungen.** (Chem. d. Erde **12**, 508, 1940.)

Zur Erfassung der letzteren dienten Debye-Scherrer-Aufnahmen, die übrigens in Zweifelsfällen auch bei den größeren Körnern wertvolle Aufschlüsse brachten. Vorher ging eine Sonderung in verschiedene Kornklassen durch Schlämmanalyse in Atterberg-Zylindern und der feinsten Anteile durch mehrfaches Zentrifugieren. Letzteres gab 3 Größenklassen von $-0{,}03\,\mu$, $-0{,}05\,\mu$ und $-0{,}07$ bis $1\,\mu$.

In keiner der untersuchten Proben enthielten die kolloiden Fraktionen amorphe Anteile. — In einem Kaolin von Heiligenbluth konnte in den kolloiden Fraktionen neben Kaolinit noch Metahalloysit nachgewiesen werden. Er ist hauptsächlich im Feinsten angereichert. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

v. Witsch, H.-Marburg, **Zum Feinbau der Zellwand in Wurzeln.** (Planta **29**, 409, 1939.)

Bei den Doppelbrechungsuntersuchungen der Zellwände von Wurzelparenchymen zeigen nicht oder wenig Dickenwachstum aufweisende Wurzeln (Poa, Phaseolus, Helianthus) beständig Röhrenstruktur, die Zugwurzeln (Bellis, Plantago, Rumex, Allium, Ornithogalum, Crocus, Narcissus, Zantedeschia, Iris) faserähnlichen Bau. Die Wände der Meristeme zeigen bei allen anfangs Röhrenstruktur, bei letzteren scheint der Übergang in den mechanisch günstigeren faserähnlichen Bau erst in sekundären Wandschichten zu erfolgen. Plasmolyseversuche, die über die Zellwanddehnung orientieren, ergeben für die turgeszente Zelle eine Verminderung oder Überlagerung der Orientierungs- durch Spannungsdoppelbrechung. —r.

Speidel, B., **Untersuchung zur Physiologie des Blutes bei höheren Pflanzen.** (Planta **30**, 67, 1939.)

An Plectranthus wird bei konstanter Temperatur die Abnahme der Blutungssaftmenge von der C_H, der elektrischen Leitfähigkeit und vom K/Ca-Verhältnis des Saftes geprüft; bei wechselnder Temperatur liegen die Kardinalpunkte der C_H-Kurve bei aller Ähnlichkeit im Kurvenverlauf teils später, teils früher als die der Blutungskurve. Bei Podochaenium und Rizinus entspricht der Blutungsabnahme mit der Zeit eine erhöhte C_H nebst Abnahme der Leitfähigkeit, der Trocken- und der organischen Substanz und des Aschegehalts. In isotonischen Lösungen verschiedenen K/Ca-Verhältnisses wird die Blutung durch Ca gefördert (ob als Folge einer Plasmaentquellung und damit einer Vermehrung freien Wassers?). Die entwickelten Deutungen und besonders die Vorstellungen über die Beteiligung der Atmung beim Bluten bedürfen wohl noch weiterer Versuche zur Stütze. —r.

Burström, H.-Stockholm, **Die Rolle des Mangans bei der Nitratassimilation.** (Planta **30**, 129, 1939.)

Die Versuche bestätigen die mitgeteilte Arbeitshypothese (s. ebenda **29**, 292, 1939), nach der das bei der NO_3-Assimilation wirksame Mn unspezifisch vom Plasma adsorbiert, durch andere Kationen aber verdrängt wird (Abnahme der Hemmung bei den Alkalien in der Reihe von K über Na nach Li, bei Erdalkalien durch Mg wenig, Ca und Sr mehr, Ba fast ganz). Verschiedene Versuche sollen belegen, daß die Ionen dabei mindestens nicht hauptsächlich die Mn-Aufnahme erschweren, sondern auch bereits aufgenommenes Mn verdrängen können. Die Hemmung wird durch Darbietung zweier Ionen verstärkt, durch 3 oder mehr aber herabgesetzt. [Sonst wäre der Vorteil einer „vollständigen" Nährlösung auch nicht zu verstehen. Aber mit dem Austauschmechanismus ist dieser Befund kaum zu vereinen.] —r.

Schoch-Bodmer, H.-St. Gallen, **Beiträge zur Kenntnis des Streckungswachstums der Gramineen-Filamente.** (Planta **30**, 168, 1939.)

Die hauptsächlich untersuchten Anthoxanthum-Filamente verändern bei der Streckung den Durchmesser kaum; auch wird nur wenig Wasser basal aufgenommen. Das der inneren Zellen wird dabei durch äußere Schichten aufgesaugt und der Hohlraum mit Luft gefüllt. Anfangs ist die Saugkraft mindestens 12 at, nachher in der Epidermis Sz_n 6—8, Si_n 17—18 (also der Turgor $\sim$ 10) at; der hohe Turgor ermöglicht eine elastische Dehnung von 20—30 Proz. Die allein eintretende Längenzunahme sich streckender Filamente beruht auf Auswalzung oder wahrscheinlicher auf Umlagerung der Wandbestandteile unter Erhaltung der Röhrenstruktur. Andere Filamente (Sesleria, Dactylis, Cynosurus) verhalten sich im wesentlichen ebenso. —r.

Moewus, F., **Über die Chemotaxis von Algengameten.** (Arch. Protistenkunde **92**, 485, 1939.)

Die von beweglichen Stadien der Gameten der untersuchten Chlamydomonas-Arten ausgeschiedenen „Beweglichkeitsstoffe" (Crocetin oder verwandte Stoffe) müssen je nach der Art in stark wechselnder Menge (1 Molekel oder bis zu 1 Million) bei der (chemotaktischen) Kopulation vorhanden sein. —r.

Chrzaszcz, T., und J. Kasznica, **Anorganische Substanzen als Desinfektionsmittel gegen Schimmelpilze.** (Zbl. Bakter. **100**, 307, 1939.)

Die von 69 anorganischen Substanzen als desinfizierend auf die Schimmelpilze auf flüssigem und auf Gelatinesubstrat gefundenen Präparate töten entweder durch rasches Eindringen in das Plasma oder durch langsames Deformieren desselben. —r.

Mosebach, G.-Breslau, **Ein Mikroverfahren zur kryoskopischen Untersuchung saftreicher Gewebe.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 29, 1940.)

Die beschriebene Einrichtung erlaubt, aus saftreichen Geweben Stückchen von wenigen mg Frischgewicht kryoskopisch auf die osmotische Konzentration zu untersuchen. —r.

Bungenberg de Jong, H. G.-Leiden, und O. Bank, **Mechanismen der Farbstoffaufnahme I.** (Protoplasma **33**, 512, 1940.)

Diese Mitteilung beschränkt sich auf die Speicherung von Farbstoff- und anorganischen Ionen bei Benutzung einer die Diffusion erschwerenden Membran. Bei Annahme einer Speicherung auf Grund Austausches von Anionen gegen Anionen, Kationen gegen Kationen lassen sich rechnerisch einfache mathematische Verhältnisse erwarten. Die Trichterversuche mit Zellophanmembranen, Lösungen von Gummiarabikum im Dialysator und einer Schaukelvorrichtung zur Bewegung der Flüssigkeiten ergeben nur qualitative Übereinstimmung mit den Erwartungen. Durch Gebrauch von Na-Arabinat wird nachgewiesen, daß die Membran nicht völlig impermeabel für das Arabination ist; beträchtlich ist auch die nachgewiesene Speicherung durch Verunreinigung der Kolloide. Von Einfluß dürfte ferner die elektrische Natur der Farbstoffe sein, indem Ampholyte nicht gespeichert werden (Rhodamin B; ampholytverdächtig das saure Erythrosin). Durch Zusatz von Neutralsalz wird infolge Konkurrenz von dessen Ionen die Speicherung von Farbstoffionen herabgesetzt. Gleich letzteren werden von negativen Biokolloiden auch anorganische Kationen und $H^{\cdot}$ gespeichert. Geeignete Modelle mikroskopischer Größe verhalten sich übereinstimmend, so Gelkörper mit in den Vakuolen eingeschlossenem Gummiarabikum oder in Kollodiumfilmen eingeschlossene Tropfen von Gummiarabikum. —r.

Höfler, K.-Wien, **Kappenplasmolyse und Ionenantagonismus.** (Protoplasma **33**, 545, 1940.)

Das durch reine K-, Na- oder Li-Lösungen gequollene Plasma der „Kappen" hat, wie Pekarek genauer berichten wird, stark herabgesetzte Viskosität, vermag aber osmotische Volumänderungen auszuführen; seine Resistenz gegen Hypotonie oder mechanische Angriffe ist herabgesetzt, gegen Erhitzung erhöht. Wie das die Vakuolen bei deren spontaner Kontraktion umgebende Plasma ist auch das der Kappen stark gequollen, neigt zu vakuoliger Entmischung, zeigt leichtflüssigen Zustand und strebt zur Rundung der Menisken; Tonoplasten treten in beiden Fällen stärker hervor, werden dicker und kapillar mehr gespannt (ob infolge Ausscheidung einer lipoidreichen Phase an der Vakuolenoberfläche?). Zum Unterschied von dem andern gequollenen Plasma zeigt das der Kappen keine Eigenbewegung (solange nicht durch Ca-Entquellung eine „Gesundung" angebahnt wird) und ist eine spontane Entquellung nicht bekannt; auch wird der Permeationswiderstand des Tonoplasten für Salze stark erhöht (vgl. dagegen Hartmair, s. Kolloid-Z. **82**, 232). In Reihen von Mischlösungen von KCl und $CaCl_2$ wird die Grenze der Unterdrückung der zur Kappenbildung führenden Plasmaquellung an äußeren Schuppenzellen von Alliumzwiebeln bestimmt; die Werte sind z. T. von der benutzten Zwiebelsorte abhängig, aber die verschiedenen Plasmalagerungen (Systrophe, Strang-, Netzbildung) sind in den Mischungsreihen typisch abgestuft. Das entquollene Plasma zeigt verstärkte Neigung zu Strömungen und Verlagerungen; als Ort der antagonistischen Ca-Wirkung läßt sich das Plasmainnere erweisen, was eine gewisse Intrabilität des Protoplasmas für Ca beweist. Angegriffen wird vermutlich die Eiweißkomponente. Die K-Bindung führte wohl zu starker Hydratationszunahme und Inaktivierung („Salznekrose"), die bei Zufuhr äquilibrierender Ca-Mengen voll reversibel ist. —r.

Uhlinz, R.-Wien-Stockerau, **Energetische Technik vitalen Stoffwechsels als Grundlage ontogenetischen und phylogenetischen Wachstums, einschließlich von Vererbungen.** (Wien. med. Wschr. **1939**, Nr. 24.)

„Die vitale Apposition hat unter den in der Zelle wirksamen Kräften als ihren bedeutungsvollsten Gegenspieler die Oberflächenspannung." Überwiegen der Oberflächenspannung erschwert oder verhindert die Zellteilung und das Wachstum. Verminderung der Oberflächenspannung wirkt wie Erhöhung der „Vitalität". R. E. Lg.

Beazell, J. M., C. R. Schmidt und A. C. Ivy-Chikago, Dep. of Physiol., **Über die Verdaulichkeit von roher Kartoffelstärke beim Menschen.** (J. Nutrit. **17**, 77, 1939.)

C. F. Langworthy hatte 1920 festgestellt, daß etwa ein Viertel derselben nach dem Durchgang durch den Verdauungskanal verschwunden ist. Das ist überraschend bei dem Befund, daß diese Stärke bei Versuchen in vitro gegenüber Verdauungsfermenten sehr widerstandsfähig ist. Es wird vermutet, daß der größte Teil des Verschwundenen nicht resorbiert, sondern von Bakterien verarbeitet ist. R. E. Lg.

Brabant, H.-Lüttich, Histolog. Lab., **Untersuchung über die Ausscheidung des Wismut durch die Nieren und Speicheldrüsen.** (Arch. internat. Pharmaco-Dynamie **63**, 397, 1939.)

Beim Hundeversuch wird Bi—Na-Tartrat (Nachweis durch H_2O oder Sparteinsulfat) hauptsächlich in den Nieren gespeichert und ausgeschieden. Die Tubuli contorti quellen und hemmen dadurch Diurese und Durchblutung. In den Speicheldrüsen wurde wenig Bi gefunden. R. E. Lg.

Kawase, O.-Kioto, Pathol. Inst., **Studien über die fluoreszierenden Substanzen in der Pathologie. II.** (Trans. Soc. Pathol. Japan **28**, 553, 1938.)

Fast alle photodynamisch-hämolytischen Farbstoffe wirken in geringerem Grade auch im Dunkeln hämolytisch. Die im Licht stärker wirksamen sind dieses auch im Dunkeln. R. E. Lg.

Aten, jr., A. H. W.-Eindhoven, Philip's Gloeilampenfabr., **Künstlich radioaktive Stoffe als Indikatoren.** (Chem. Weekbl. **36**, Nr. 36, 1939.)

Vom radioaktiven Phosphor, als Phosphat ins strömende Blut gebracht, verschwindet, wie mit dem Geiger-Zählrohr nachgewiesen werden kann, bald ein größerer Teil durch Abwanderung in die Weichgewebe. Dann dauert ein weiterer Abfall lange Zeit an, weil ein Austausch mit den überaus großen Phosphatmengen im Skelett erfolgt. Radioaktives Natrium verhält sich zuerst ebenso. Aber der nachträgliche Abfall bleibt aus, weil der Natriumgehalt des Skeletts verhältnismäßig niedrig ist. R. E. Lg.

Moriyam , H., und Sh. Ohashi-Shanghai, Sci. Inst., **Untersuchungen an Bakteriophagen, I, II.** (J. Shanghai Sci. Inst., Ser. IV **3**, 155 u. 161, 1937.)

Filtration durch Berckefeld-Filter V befreit Phagen-Aufschwemmungen in der gleichen Weise von Bakterien wie Behandlung mit einer Zentrifuge von 14000 Umdrehungen in der Minute. R. E. Lg.

Holtz, P.-Rostock, Physiol.-chem. Inst., **Über die gebundene Askorbinsäure tierischer Gewebe.** (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **263**, 187, 1940.)

Der gebundene Teil wird erst durch Hydrolyse des Gewebes mit HCl oder durch passende abbauende Fermente freigemacht. Dieser Teil ist der Oxydation viel weniger zugänglich als der freie. Bindung an die Proteine scheint bei der biologischen Synthese der Askorbinsäure eine wesentliche Rolle zu spielen.

R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Quitmann, E.-Berlin, Hyg. Inst., **Über die Bestimmung von Luftbeimengungen und die Bedeutung chemischer Untersuchungsmethoden für Meteorologie und Klimatologie.** (Angew. Chem. **53**, 80, 1940.)

Das in Fabrikräumen und auf der Straße in der Luft vorhandene Treib- und Schmieröl ist in Tröpfchenform vorhanden. H. Cauer faßt diese durch Filtrieren der Luft durch Glasfrittenfilter G 4 mit 5 bis 10 μ Porenweite. Nach einer privaten Mitteilung von Cauer lassen diese etwa 10 Proz. des Öldunstes durchtreten. Dieser Betrag ist also zuzuschlagen.

Der Erfassung fester Staubteilchen nach diesem Verfahren stellt sich die Schwierigkeit entgegen, daß sie sich im Gegensatz zum Öl kaum von der Filterfläche ablösen lassen. R. E. Lg.

d) Photographie.

Kornfeld, G.-Rochester, N. Y., Kodak Park., **Eine topochemische Wirkung beim Entwickeln nach dem Fixieren.** (J. Franklin Inst. **229**, 181, 1940.)

Primär fixiert wird die AgBr-Schicht mit einer Mischung von 1 Proz. Thiosulfat und 0,5 Proz. NaOH in luftfreiem Wasser. Stehen die Platten senkrecht darin, so machen sich beim Entwickeln Unterschiede oben und unten bemerkbar, die durch das Niedersinken des schwereren Komplexsalzes bedingt sind. Eine in 100 ccm abgekühltem, luftfreiem Wasser frisch bereitete Lösung von 1 g Metol, 1 g Zitronensäure und 5 ccm Eisessig wird unmittelbar vor dem Gebrauch versetzt mit 10 ccm 10proz. $AgNO_3$. Die Entwicklung darin dauert $3^1/_2$ Minute. Bei höherer Temperatur würden die sich bildenden Oxydationsprodukte des Metols eine zu rasche Ag-Abscheidung innerhalb der Flüssigkeit und damit eine Verzögerung der physikalischen Entwicklung herbeiführen. [Diese Ag-Abscheidung läßt sich erheblich verzögern durch Zugabe eines Schutzkolloides wie Gummiarabikum zum Entwickler. Ref.] R. E. Lg.

Strauss, Ph., **Verstärker mit Kornverfeinerung.** (Photogr. Ind. **37**, 252, 1940.)

In der entwickelten, noch nicht getrockneten Negativschicht ist das Ag-Korn ziemlich gleichmäßig verteilt mit etwa gleichen Abständen. Beim Trocknen (besonders bei etwas höherer Temperatur) werden einzelne Körner durch die Schrumpfungskraft der Gelatine dichter zusammengebracht. Dadurch entstehen größere Ag-freie Zwischenräume, welche im positiven Abzug die Körnigkeit geben.

Eine Verstärkung, die (im Gegensatz zum $HgCl_2$ und Ammoniak) keine Vergrößerung des Ag-Korns bringt, kann man durch Umwandlung in braunes Ag_2S herbeiführen. Der Verfasser setzt sich aber das Ziel, die oben erwähnten Lücken zwischen den Ag-Körnern optisch weniger aktiv zu machen, indem er auch ihnen eine Tönung gibt. Das sucht er dadurch zu erreichen, daß er dem Bleichbad aus $K_2Cr_2O_7$ und HCl ziemlich viel KBr zugibt. Dieses löst etwas vom AgBr-Korn ab und veranlaßt bei der Nachbehandlung mit Na_2S etwas Ag_2S-Bildung auch an den vorher Ag-freien Stellen. Der Verfasser muß selbst zugeben, daß dieses natürlich nicht günstig für eine Steigerung der Kontraste ist. R. E. Lg.

Grützner, E.-Dresden-Heidenau, **Ultraschall in der Photochemie.** (Photogr. Ind. **37**, 254, 1940.)

Die Peptisierungen des bindemittelfrei gefällten AgBr in Gelatine haben bisher einen zu großen Salzgehalt erfordert, der störte. Diese Peptisierung gelingt durch Ultraschall nach dem DRP. 613512 von Claus.

Vom Sensibilierungsfarbstoff finden sich nach diesem Verfahren 90 Proz. auf dem AgBr, nur 10 Proz. in der umhüllenden Gelatine. Bei der gewöhnlichen Sensibilisierung innerhalb der Gelatine sollen dagegen nur 15 Proz. auf das AgBr und 85 Proz. auf die Gelatine kommen, in welcher sie unerwünschte Filterwirkung hervorrufen. R. E. Lg.

Falta, W.-Jena, **G. Eberhard und der photographische Eberhardeffekt.** (Photogr. Ind. **38**, 159 u. 174, 1940.)

Da wo bei einer chemisch entwickelten AgBr-Platte eine gleichmäßig stärker belichtete Zone an eine weniger belichtete anstößt, kann sich der Rand der ersteren etwas tiefer entwickeln. Diesem Effekt [der bei den physikalisch entwickelten Kollodiumplatten längst bekannt war] hat Eberhard 1926 auf eine zusätzliche physikalische Entwicklung zurückgeführt. Sulfit und KBr des Entwicklers lösen etwas AgBr auf. Nach Ansicht von Eberhard wird dieses innerhalb der aufstehenden Flüssigkeit zu kolloidem Ag reduziert, und dieses soll dann zu den Belichtungskeimen gehen. Eberhard und auch Falta bestreiten, daß dabei mit Übersättigung gerechnet worden sei. [In Wirklichkeit muß man damit rechnen. Denn außen gebildetes kolloides Ag tritt nicht mehr zu den Belichtungskeimen. Ref.]

Fehler in der Dichtigkeit des Ag-Niederschlags, die durch stärkere Hemmung des Tieferdringens des Entwicklers in der Mitte der tiefer belichteten Zonen und durch die dort stärkere KBr-Bildung entstehen, rechnet Falta nicht zum eigentlichen Eberhard-Effekt. R. E. Lg.

James, T. H.-Rochester, N. Y., Kodak Res. Lab., **Mechanismus der Entwicklung. I.** (J. physic. Chem. **43**, 701, 1939.)

Unter besonders sorgfältigen Bedingungen wird festgestellt, daß beim Hydrochinon die Entwicklung dnrch Spuren von Chinon beschleunigt wird. Das gilt aber durchaus nicht für alle Entwickler. Bei denen der p-Phenylendiamin-Reihe tritt durch Zugabe des Oxydationsproduktes eine Verzögerung ein.

Eine oft zu beobachtende Induktionsperiode wird dadurch gedeutet, daß das wirksame Entwicklerion erst eine Halogenion-Schicht durchdringen muß, die an das AgBr-Korn adsorbiert ist. R. E. Lg.

Kameyama, N., und T. Fukumoto, **Photoleitfähigkeit des farbstoff-sensibilisierten Bromsilbers und der Mechanismus der Farbstoff-Sensibilisierung.** (J. Soc. chem. Ind., Japan **42**, 489, 1939.)

Eine 100 μ dicke AgBr-Schmelze wird im Dunkeln zwischen 2 Pyrexgläsern erstarren gelassen, nachdem vorher 2 Goldelektroden angebracht worden waren,

mit welchen die Leitfähigkeit des AgBr bei der Belichtung gemessen werden kann. Wenn bei 454 ~ 458 mμ maximale Leitfähigkeit gefunden wird, so entspricht das dem photographischen Verhalten. Diese Beziehung wird auch gefunden bei den spektralen Verschiebungen, welche verschiedene adsorbierte Farbstoffe mit Sensibilisatorwirkung bringen. — Da die Farbstoffe dabei nicht zerstört werden, wird angenommen, daß sie nur als Energieüberträger wirken.
R. E. Lg.

f) Gerberei.

Highberger, J. H., und H. J. Kersten-Cincinnati, Inst. Sci. Res., **Gleichheit der Röntgendiagramme von gegerbten und von mechanisch deformierten Kollagenfasern.** (Nature, London **143**, 1067, 1939.)

Diese Gleichheit trat dann auf, wenn das ungegerbte Kollagen vor der Herstellung des Pulvers einer starken mechanischen Beanspruchung durch eine Drahtziehmaschine ausgesetzt worden war. Auch der scherende Druck der Messer beim verlängerten Mahlen kann dazu führen, nicht aber ein gleichmäßiger hydrostatischer Druck. R. E. Lg.

Highberger, J. H., und F. O. Flaherty-Cincinnati, Inst. Sci. Res., **Formaldehydgerbung in Beziehung zu der Konstitution des Kollagens.** (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **1939**, Nr. 10, 1.)

Highberger, J. H., und J. S. Salgedo, **Eine weitere Untersuchung über die Kollagen-Formaldehydreaktion.** (J. Amer. Leather Chemists Ass. **35**, 11, 1940.)

Zunächst scheint nur das einfache Molekül HCHO wirksam zu sein. Seine Polymerisation gehört nur zu den Folgeerscheinungen. Bei niederer Konzentration (1 Proz.) und einem p_H zwischen 7 und 8 verbindet sich je ein Molekül HCHO mit je einer freien Aminogruppe des Kollagens. Bei höherer Alkalität gehen die freien Guanidingruppen des Arginins in eine undissoziierte Form über und werden fähig, mit höheren Konzentrationen von CHCO zu reagieren. Die Formaldehydbindung steigt also. Diese letztere Wirkung fällt weg, wenn man nach Sakaguchi (1925) die Guanidingruppen durch Behandlung mit stark alkalischem Na-Hypochlorit entfernt. R. E. Lg.

Highberger, J. H.-Cincinnati, Inst. Sci. Res., Dep. of Leather Res., **Der isoelektrische Punkt des Kollagens.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 2302, 1939.)

Zusammenfassung des ziemlich reichen Schrifttums über den sogenannten zweiten isoelektrischen Punkt des Kollagens und der daraus hergestellten Gelatine bei etwa p_H 8,0.

Ein nur schwach mit Alkali behandeltes Kollagen zeigte bei der elektrophoretischen Untersuchung einen I. P. bei p_H 7,8 (in Pufferlösung von der Ionenstärke 0,005). Liegt bei käuflichem Hautpulver und Gelatine der I. P. bei p_H 4,7, so ist das auf eine Strukturänderung des Proteins infolge der stärkeren alkalischen Vorbehandlung zurückzuführen. Der I. P. des natürlichen Kollagens wird also in der Gegend von p_H 7,8 liegen.

[L. F. Tice, Amer. J. Pharmacy **111**, 1, 1939, hatte mit sauer und mit alkalisch bereiteter Gelatine gearbeitet, welche ebenfalls diesen Unterschied im I. P. zeigen. Ihr Verhalten bei der Herstellung von Ölemulsionen ist verschieden.] R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Neal, A. M.-Head, Rubber Div., Jackson Lab., **Tagesforderungen an die Beschleunigererforschung.** (Rubber Age [New York] **46**, 289, 1940.)

Ausführliche Diskussion über die offenliegenden Nachteile der augenblicklich handelsüblichen Beschleuniger und Hinweise für Verbesserungen, welche in Zukunft zu erwarten sind. Ueberreiter.

Hauser, E. A., und J. N. Smith-Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology, **Strukturstudien der Vulkanisation von gestrecktem Kautschuk.** (India Rubber J. **101**, 31, 1939.)

Kautschukstreifen mit 1 Proz. und 5 Proz. Schwefel werden schnell gestreckt und durch Eintauchen in kochendes Wasser vulkanisiert. Die Proben zeigen auf dem Röntgenbild keinerlei Textur. Verf. nimmt dann an, daß die durch Strecken orientierten Ketten sich bei der hohen Vulkanisationstemperatur von 100° wieder infolge starker thermischer Bewegung desorientieren. Ueberreiter.

Widenor, W. M.-Conshokokcken, Pa., Lee Tire & Rubber Co., **Das Messen der Plastizität von Kautschuk.** (India Rubber J. **101**, 41, 1939.)

Es werden die zur Zeit handelsüblichen Plastometer beschrieben. Drei Haupttypen werden behandelt: 1. die Kompressionsplastometer, bei welchen eine Kautschukprobe zusammengedrückt wird; 2. Plastometer, welche die in einer Zeiteinheit unter Druck aus einer Öffnung gequetschte Kautschukmenge messen und 3. solche Instrumente, bei denen die Probe einer scherenden Kraft unterworfen wird.
Ueberreiter.

Fisher, H. L.-Stamford, Conn., O. S. Industrial Alcohol Co., **Die Vulkanisation von Kautschuk, I. Teil.** (India Rubber J. **101**, 38, 1940.)

Verf. will eine Theorie der Vulkanisation entwickeln, welche von Vulkanisationsreaktionen abgeleitet wird, denen kein Schwefel zugrunde liegt. In diesem Teil der Arbeit werden einleitend alle nicht schwefelhaltigen Vulkanisationen besprochen.
Ueberreiter.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Bodenbender, H. G.-Berlin-Steglitz, **Fortschritte in der Zellwolle-Industrie.** (Chemiker-Ztg. **63**, 669, 677, 1939.)

Übersicht insbesondere über die von Schieber in Schwarza geleistete Arbeit zur qualitativen und quantitativen Verbesserung der Zellwolle. — Als Ausgangsmaterial für die Zellulose kommen neuerdings neben Buchen- und Kiefernholz: Stroh, Kartoffelkraut und Schilfrohr in Frage. Der Aufschluß und die Reinigung müssen dafür sorgen, daß ein gutes, an α-Zellulose sehr reiches Material hergestellt wird. Die Alkalisierung des Zellstoffs erfolgt jetzt kontinuierlich in einer Rinne in 2 Stufen, die Entlaugung im Vakuum-Saugzellenfilter. Die Alkalizellulose wird im Scheibenzerfaserer zerkleinert. Die Spinn- und Schneidvorrichtungen werden eingehend beschrieben. — Die Erhöhung der Naßfestigkeit wird bedingt durch den Polymerisationsgrad. Dieser braucht nicht größer als 600 zu sein, weil darüber hinaus keine Festigkeitserhöhung beobachtet wird. Eine Methode von Schieber zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung durch Nitrierung und fraktionierte Lösung wird skizziert. Das Streckverfahren beim Spinnen ist

dadurch verbessert worden, daß man sich der Methodik der Kupferzellstoffherstellung angenähert hat („Lanusa"-Verfahren); auch dies erhöht die Naß- und Waschfestigkeit. Durch besondere Trockenverfahren wird die Qualität weiter verbessert. Für das Kammgarnweben kann man die Zellwolle in Form eines „Spinnbandes" liefern. Durch chemische Nachbehandlung im viskosen Zustand kann man die Oberfläche kräuseln, so daß die Faser sich physikalisch der Wolle annähert.

Auch die Knitterfestigkeit läßt sich chemisch durch Einlagerung von Borverbindungen erhöhen („Preska"-Verfahren). Um die Anfärbbarkeit mit sauren Wollfarbstoffen zu ermöglichen, kann man die Zellwollefasern mit Äthylenimin in Dampfform teilweise umsetzen (I. G. Farbenindustrie A. G., DRP. 662235). Pr.

Jonescu-Muscel, J.-Bukarest, **Eine neue praktische Methode zur Bestimmung der Oxyzellulose in der Bleichereipraxis.** (Melliands Textilber. **21**, 119, 1940.)

Bis heute hat die Methode nach Schwalbe, welche auf der Reduktionskraft der Oxyzellulose beruht, bei der Kontrolle des Bleichvorganges brauchbare Resultate ergeben. Verf. bringt ein Verfahren, welches alle Vorteile des Verfahrens von Schwalbe in sich vereinigt, in welchem aber die Mängel desselben beseitigt wurden. Es gründet sich auf der Reduktion des Kupfers in einer Fehling-Lösung von bekanntem Titer, mit Hilfe einer gewogenen Menge des zu analysierenden Stoffes. Anstatt das rote Kupferoxyd scheiden zu müssen, eine Operation, welche viel Zeit und Aufmerksamkeit beansprucht, wird hier das Titrieren des Überschusses der Fehling-Lösung mit Hilfe einer Lösung von Invertzucker vorgenommen. Die Menge der Fehling-Lösung, welche durch die Oxyzellulose des zu analysierenden Materials reduziert wurde, errechnet man durch die Anzahl ccm Invertzuckerlösung, welche zur vollständigen Reduktion benutzt wurde, und folglich die Berechnung der Kupferzahl des zu analysierenden Materials ermöglicht. Ueberreiter.

Rath, H.-Reutlingen-Stuttgart, **Über einige Erkennungsreaktionen der modernen Appreturanalyse.** (Melliands Textilber. **21**, 175, 1940.)

Wenn die Appreturanalyse schon vor dem Auftauchen waschbeständiger Veredlungsverfahren dem Textilchemiker manche Schwierigkeit bereitet hat, so sind diese Schwierigkeiten durch inzwischen hinzugekommene neue Ausrüstungsverfahren erheblich vergrößert worden. Hier sind namentlich zu nennen die Verfahren zur Erzeugung einer waschfesten Appretur sowie die Methoden zur Verbesserung der Gebrauchstüchtigkeit der Zellwollen gegenüber den Einflüssen von Feuchtigkeit. Verf. beschreibt einige Reaktionen, die den Nachweis einer Ausrüstung auf Harnstoff- bzw. Thioharnstoff/Formaldehydbasis oder einer Ausrüstung auf Aldehyd-, namentlich Formaldehydbasis unter Ausschluß von Harnstoff bzw. Thioharnstoff erleichtern. Ueberreiter.

Mayer, L.-Darfo, Italien, **Über die Verwendung von enzymatischen Katalysatoren in der Textilindustrie.** (Melliands Textilber. **21**, 176, 1940.)

Bestimmte Gruppen von Enzymen (Fermenten) haben heute in der Textilindustrie große Anwendungsmöglichkeiten gefunden. Zur Aufklärung aller mit diesem Gebiet zusammenhängenden Fragestellungen teilt Verf. vier für die Textilindustrie wichtige Enzymgruppen ein. Jeder dieser vier Gruppen sind mehr oder weniger charakteristische Wirkungseigentümlichkeiten eigen, welche, um gute Wirkung zu erzielen, richtig angesetzt werden müssen. Es sind die Gruppen

1. vegetabilische Diastasen,
2. Pankreasamylasen,
3. Bakterienamylasen,
4. Schimmelpilzdiastasen.

Die Wirkungsweisen dieser Gruppen werden beschrieben. Ueberreiter.

Oguri, S., und M. Takei, **Zur Kenntnis der Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 295, 1938.)

Zwei Wege sind zu unterscheiden: Eindringen in die Poren, dann darin Kondensation, seitwärts Eindringen ins Gewebe und Verdunstung von der Oberfläche; also eine Folge von Dampf, Flüssigkeit, Dampf. Bei niederen Dampfdrucken steigt der Durchtritt fast linear mit dem Dampfdruck. Bei gesättigtem Dampf bringt die Quellung des Papiers eine Hemmung. Bei konstantem Dampfdruck steigt die Durchlässigkeit mit sinkender Temperatur. R. E. Lg.

Clark, G. L., und E. A. Parker, **Röntgenbeugungsstudien der Wirkung von flüssigem Ammoniak auf Zellulose und ihre Derivate.** (J. physic. Chem. **41**, 777, 1937.)

Die Abstände vergrößern sich dadurch wesentlich mehr, als wie es nach den älteren Literaturangaben zu erwarten war. Beim Verdunsten des Ammoniaks rücken die Teile wieder dichter zusammen. R. E. Lg.

Southwick, C. A.-New York, Gen. Foort Corp., **Die Anforderungen an Papier für Nahrungsmittelverpackung.** (Paper Trade J. **106**, Nr. 9, 31, 1938.)

Nach der Verwendung für den Druck steht die Benutzung für diesen Zweck an zweiter Stelle. Von den angeführten verschiedenen Verwendungen sei die für Lebensmittel, die durch Frost konserviert sind, herausgegriffen. Geringe Durchlässigkeit für Wasserdampf und Geruchlosigkeit wird auch hier vorausgesetzt. Hinzu kommt aber, daß das Papier auch bei tieferen Temperaturen elastisch bleiben muß, was sehr oft nicht der Fall ist. R. E. Lg.

Lyons, S. C.-New York, 230 Park Av., **Teilchengrößen-Verteilung und ihr Einfluß auf die Eigenschaften der Streichkaoline.** (Paper Trade J. **106**, Nr. 26, 102, 1938.)

Die zum Streichen von Chromopapieren benutzten Kaoline bereiteten früher viele Schwierigkeiten, weil zwei Kaolinsorten, die sich äußerlich und chemisch gleich zu verhalten schienen, sich beim Streichen vollkommen verschieden verhielten. Dieser Mangel ist beseitigt, seitdem die Kaolinwerke durch Auswahl und Vorbehandlung die passenden Teilchengrößenverteilungen zur Verfügung stellen. Der Verwendung von Kasein als Bindemittel geben die feinkörnigen Kaoline ein besseres Reflexionsvermögen („Weisse") als die gröberen. R. E. Lg.

Tongren, J. C.-Erie, Pa., USA., **Eine Reflexionsmethode zum Studium der Verfärbung von künstlich gealtertem Papier.** (Paper Trade J. **107**, Nr. 8, 34, 1938.)

In der angeführten älteren Literatur über das Vergilben auch des holzfreien Papiers im Licht spielt das Harz die Hauptrolle. Spuren Eisen scheinen sein Oxydationsvermögen erheblich zu fördern. Das Ferrieisen wird viel stärker als das Ferroeisen von der Zellulosefaser adsorbiert. R. E. Lg.

Holzberger, J. H., **Die Herstellung von transparentem Papier.** (Paper Trade J. **107**, Nr. 12, 12, 1938.)

Herstellung des Fensterpapiers für Briefumschläge. Imprägnation mit Lösungen von Damar in Benzol unter Zugabe von Mineralöl und Weichmachern. R. E. Lg.

Bixler, A. L. M.-Riegelsville, N. J., USA., **Wirkung der Verdauung auf die Holzstruktur.** (Paper Trade J. **107**, Nr. 15, 29, 1938.)

Sodalösung löst bei 150 bis 175°C das Lignin der Interzellularsubstanz (aus 20 μ dicken Schnitten) viel rascher als das Lignin der äußeren Sekundärmembran. Sulfit löst dagegen beide Lignine fast gleich rasch.

Quellungsversuche ergeben, daß die hauptsächlich aus Zellulose bestehende Kambialwand sehr wenig quillt. Im Gegensatz zu ihr ist die Sekundärmembran sehr elastisch. Nach Behandlung mit Soda quillt sie viel stärker als nach Behandlung mit Sulfit. R. E. Lg.

Seborg, C. O., F. A. Simmonds und P. K. Baird-Madison, Wisc., Forest Prod. Lab., **Sorption von Wasserdampf durch Material zur Papierherstellung.** (Paper Trade J. **107**, Nr. 19, 45, 1938.)

Namentlich bei Beginn der Bleichung wird die Hygroskopizität des Zellstoffs vermindert, später weniger. Wiederholtes Trocknen vermindert das Quellungsvermögen irreversibel. R. E. Lg.

Friedman, L., und C. R. Mc Cully-Oregon, State Coll., **Isolierung von Lignin durch Benzylalkohol.** (Paper Trade J. **107**, Nr. 26, 28, 1938.)

Das Lignin, das so fast restlos aus Holz gewonnen werden kann, ist in Benzylalkohol vollständig, in Azeton fast vollständig löslich, zum Teil löst es sich in einer Mischung von Äthylenalkohol und verdünnter NaOH. R. E. Lg.

Bailey, A. J.-Seattle, Wash. Univ., **Die Chemie des Lignins, I.** (Paper Trade J. **110**, Nr. 1, 29, 1940.)

Eine Mischung von Butanol und Wasser entzieht Aspenholz alles Lignin, dem Holz der Jack-Pinie nur 80 Proz. Die restlichen 20 Proz. können mit dem gleichen Gemisch entzogen werden, wenn man 2 Proz. NaOH zugibt. Dieses zweite Lignin unterscheidet sich nicht von dem ersten. Es ist wahrscheinlich, daß die 20 Proz. vorher an die Zellulose chemisch gebunden waren. R. E. Lg.

Harris, Ch. A., und C. B. Purves, **Verfahren zur Bestimmung der inneren Oberfläche von Zellulose mit Thalliumäthylat.** (Paper Trade J. **110**, Nr. 6, 29, 1940.)

Thalliumäthylat dringt nicht ins Innere der Zellulosekristallite ein, reagiert aber mit den OH-Gruppen, welche an der Grenze nach den vielen Kapillaren hin liegen. Dadurch wird eine Bestimmung der inneren Oberfläche möglich. Bei gereinigter Ramie ist die Reaktion wahrscheinlich durch den hohen Gehalt an α-Zellulose geringer. R. E. Lg.

Shniparkov, G. E., **Chemie der Papierleimung im Holländer mit Harz.** (Paper Ind. J. **107**, Nr. 26, 31, 1938.)

Bei den Versuchen wird das Al-Sulfat teilweise durch Cu-Sulfat ersetzt, wobei sich je nach dem Hydratationsgrad kennzeichnende Färbungen ergeben. Aus neutraler Lösung wird Al- und Cu-Sulfat durch Zellstoff nicht adsorbiert, wohl aber Suspensionen von Harz oder Resinaten. 2-wertige Cu- und 3-wertige Al-Ionen werden auch nicht an Harz adsorbiert und vermögen deshalb keine Harzleimung herbeizuführen. Restvalenzen werden die stabile Adsorption des Al-Hydroxyds auf der Zellulosefaser herbeiführen. Dieses Hydroxyd soll dann chemisch mit dem Resinat reagieren. Die Bildung von Al-Resinaten ist jedoch unerwünscht, da sie nur als Füllstoff wirken. R. E. Lg.

Tankard, J., **Die Absorption von Wasser durch Zellulose und Zelluloseverbindungen.** (J. Text. Inst. **28**, 263, 1937.)

Ein Teil des Wassers wird in Form bestimmter Hydrate chemisch gebunden. Maximal werden 0,5 Moleküle Wasser auf ein Molekül $C_6H_{10}O_5$ bei gebleichter Baumwolle und Leinen aufgenommen, 1 Proz. von merzerisierter Zellulose, die danach nicht getrocknet worden war, 3 Proz. von Zellulosetriazetat. R. E. Lg.

King, T., und C. Quellet, **Sorption von Deuteriumoxyd durch Zellulose.** (Canad. J. Res. **14** B, 144, 1936.)

Die Sorption ist bei allen Drucken die gleiche wie die des gewöhnlichen Wassers. Nach der Desorption scheinen einige H-Atome der Zellulose durch Deuterium ausgetauscht zu sein. R. E. Lg.

Göbelhoff, F.-Hamburg, **Über die Flockung bei papierbildenden Fasern.** (Zellstoff u. Papier **20**, 31, 1940.)

Zuweilen drängen sich die vorher gut verteilten Fasern ungleichmäßig zu Bündeln zusammen. Diese „Flockung" beeinträchtigt die Gleichmäßigkeit des entstehenden Papierblatts. Schon aus dem älteren Schrifttum hierüber ergibt es sich, daß die Neigung zur Flockung durch hohe Stoffdichte gefördert wird, auch durch den Harzleim und kleisternde Füller. Die besten Untersuchungen sind die von J. C. Woolwage, der das Verhalten der strömenden Masse in geeigneten Glasgefäßen verfolgte. Dabei ergab sich eine Zunahme der Flockung nach Zugabe von Bentonit, obgleich erwartet worden war, daß diese negativ geladenen Teilchen die Dispersität der ebenfalls negativen Fasern verbessern sollte. Wahrscheinlich wirkt der Bentonit infolge seines kleisterähnlichen Charakters schädlich. Temperaturerhöhung wirkt wahrscheinlich dadurch flockungsfördernd, daß die Viskosität des Wassers herabgesetzt wird. Die Faserlänge hat nur geringen Einfluß darauf. Der bekannte Einfluß der Mahlung auf die Blattbildung ist mechanischer Art, er hängt hauptsächlich mit der Entwässerung zusammen, nicht aber mit einem Einfluß auf die Flockung. R. E. Lg.

Stoll, R., und E. Rahl-Kelheim a. D., Südd. Zellwolle A. G., **Die Qualitätsprüfung von Zellwolle unter besonderer Berücksichtigung der durch Verstreckung erzielbaren Veränderung der physikalischen Eigenschaften.** (Melliands Textilber. **20**, Nr. 11 u. 12, 1939.)

Schon bei der Baumwolle war bekannt, daß die durch Zerreißprüfung ermittelte Einzelfaserfestigkeit nicht zur Kennzeichnung der Lebensdauer des Gewebes genügt. Letztere ist z. B. nach dem Merzerisieren geringer, obgleich die Reißfestigkeit gestiegen war. Die Verminderung an Dehnung ist hier sowohl die Ursache der Verschlechterung wie auch bei künstlichen Zellstoffasern, bei denen die Zerreißfestigkeit besonders hoch getrieben worden war. — Infolge des anisotropen Aufbaus der Faser kann aus dem Ver-

halten bei einseitigen Zugspannungen kein Schluß gezogen werden auf die Reaktion bei den in der Praxis auftretenden vielseitigen Spannungszuständen.

Als Prüfungsverfahren auf Querfestigkeit hat sich das von Schieber (ebenda S. 617) bewährt: Fasern werden verknotet und die hierbei eintretenden Faserzerstörungen mikroskopisch festgestellt. Solche Versuche werden hier an Viskosefäden gemacht, die unter Einhaltung gleicher Regenerationsbedingungen durch Veränderung des Verstreckungsgrades verschiedene Festigkeit und Dehnung besitzen. Es zeigt sich, daß die durch physikalische Verfahren, d. h. durch eine Steigerung der Orientierung erzielbaren Festigkeits- und Dehnungswerte einer bestimmten Gesetzmäßigkeit folgen. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Kielhöfer, E., und P. Günther-Trier, Weinforschungsinst., **Die Silberbehandlung des Weines und des aus den Rückständen der Weinbereitung gewonnenen Branntweins (Trester- und Hefebranntweins).** (Vorratspflege Lebensmittelforsch. **3**, 61, 1940.)

Die bei Branntwein beschriebene katalytische Wirkung von Silber in sehr disperser Form ließ sich bei Wein bei den Verfahren nach Katadyn-Kontakt, Elektro-Katadyn oder Ionolytsilber nicht feststellen. Bei sehr starker Einsilberung mittels Elektro-Katadyn wird der Geschmack dadurch ungünstig beeinflußt, weil beim Absetzen des Silbers beträchtliche Mengen kolloider Stoffe des Weins mitgerissen werden. Die chemische Untersuchung ließ keinen Einfluß auf den Gehalt an leichtoxydierbaren Stoffen oder flüchtigen Estern erkennen. Eine Beseitigung von Geschmackfehlern ist dadurch beim Wein nicht möglich.

Elektro-Katadyn hemmt zwar die Tätigkeit der Essigbakterien. Jedoch ist dieses keine Dauerwirkung.

Während bei Tresterbranntwein eine deutliche Verbesserung von Geruch und Geschmack (auch Zunahme der Esterzahl) feststellbar war, war dieses bei Hefebranntwein nicht der Fall. R. E. Lg.

Rudolph, W., **Beziehungen zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Alter des Hühnereies.** (Z. Unters. Lebensmittel **75**, 428, 1938.)

Beim Altern des Eis gehen Lezithine des Dotters in organische Phosphate und namentlich in Glyzerinphosphorsäure über. Die dadurch erhöhte Leitfähigkeit kann zur Altersbestimmung benutzt werden. R. E. Lg.

Weichardt, W.-Wiesbaden-Biebrich, **Über Infusionslösungen.** (Dtsch. med. Wschr. **1940**, Nr. 10.)

Empfehlung, Gummiarabikum und ähnliche organische Stoffe wegzulassen, weil es nicht sicher ist, daß sie keine Reizwirkungen hervorrufen. — Zur keimfreien Filtration im großen hat Weichardt noch kein Zutrauen. Er verlangt Sterilisation der in Ampullen gefüllten Tyrodelösung im strömenden Wasserdampf. R. E. Lg.

n) Wasser.

Anonym, **Untersuchung über die Probleme der Wasserversorgung.** (Chemistry Ind. **59**, 216, 1940.)

Das neue Abwasser-Laboratorium in Watford (England) gibt einen Rechenschaftsbericht über seine Tätigkeit. Bisher importierte Mineralien zur Enthärtung von Wasser können gewonnen werden durch Behandlung von Tonen und Glaukonit. Auch in England werden gewisse Kunstharze dazu benutzt, aber auch zur Wiedergewinnung von Cu usw. aus Abwässern. Die Verunreinigung der Flüsse durch die Zucker- und Milchindustrie ist stark zurückgegangen, seitdem hier ein großer Teil des bisher Abgeflossenen zu wertvoller Verwendung wiedergewonnen wird. In einem Fall ist durch das Eingreifen des Laboratoriums die Versandung einer Flußmündung verhindert worden. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Kegel, K.-Freiberg i. Sa., **Die physikalischen Vorgänge der Brikettierung.** (Braunkohle **38**, 441 u. 461, 1939.)

Molekulare Nahkräfte, die im Sinne von P. A. Thiessen gedeutet werden, spielen neben genügender Kornfeinheit und Plastizität die Hauptrolle bei der bindemittelfreien Brikettierung der Steinkohle und Braunkohle. Aber auch bei der Verwendung von Bindemitteln sind diese Kräfte sehr zu beachten. Netzfähigkeit eines Preßgutes soll nur in dem für die Brikettierung erforderlichen Maß vorhanden sein. Die molekularen Nahkräfte müssen im Verhältnis zur Netzfähigkeit stark genug werden, um störende Quellungserscheinungen zu verhindern. Zuweilen ist bei hydrophilem Preßgut eine Herabsetzung der Netzfähigkeit notwendig. Das kann durch Begasung, Alterung oder (nach K. Fritzsche bei gewissen Braunkohlen) durch Entwässerung bei hoher Temperatur erfolgen. Die in gleicher Richtung wirkende Steigerung der Nahkräfte wird erreicht durch höhere Dispersität, Steigerung der Bildsamkeit des Preßgutes und Vermeidung einer Behandlung, welche den Formänderungswiderstand erhöhen würde. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Megson, N. J. L., und K. W. Pepper, **Plastische Stoffe und Kohle.** (Chemistry Ind. **59**, 247, 1940.)

Bei Zement, Ton, Glas und Metallen findet man auch die Eigenschaft, bei Verformung durch äußere Kräfte den Zusammenhalt und die neu angenommene Form zu bewahren. Aber man hat sich daran gewöhnt, hauptsächlich synthetisch hergestellte organische Stoffe als Plastika zu bezeichnen. Die verwickelte chemische Zusammensetzung bedingt wahrscheinlich den Mangel an Kristallisationsvermögen und eines scharfen Schmelzpunktes. Wie bei Glas kann man von unterkühlten Flüssigkeiten sprechen. Es ist bemerkenswert, daß die Kohle als der Ausgangsstoff vieler Plastika ebenfalls plastische Eigenschaften besitzt.

Der jährlichen Weltproduktion an natürlichen Harzen von 900000 Tonnen (darunter Kolophonium mit 800000) stehen bisher erst 150000 Tonnen von plastischen Stoffen gegenüber, die aus Kohle gewonnen werden. Solche aus Zellulose und Kasein sind dabei natürlich nicht eingerechnet. R. E. Lg.

Koken, G.-Berlin, **Das Vordringen der Kunstharzanstrichstoffe im Korrosionsschutz.** (Chem. Fabrik **12**, 502, 1939.)

Die auf Basis Glyzerin—Phthalat aufgebauten Glyptalanstriche sind auch bei Eisen den Leinölanstrichen überlegen. Die Filmdicke ist geringer. Es besteht die Möglichkeit, Kunstharzmennige an Stelle der bisherigen Ölmennige zu verwenden. Bei den besonders korrosiven Bedingungen der chemischen Industrie sind Schutzanstriche aus Chlorkautschuk am zuverlässigsten, es folgen solche aus Vinyl- und Akrylpolymerisaten. Die Kombination mit Tranalkyd ist in gewissen Fällen empfehlenswert. Bei Kunstharzanstrichen ist die Aufbringung von 3 Schichten übereinander für gute Haltbarkeit wesentlich. Die Hoffnung besteht, binnen kurzem auf ganz synthetische, nur im Inland erzeugbare Korrosionsschutzanstriche zu kommen. Die Fettsäuren können durch Oxydation von Paraffinen gewonnen werden. Pr.

Richter, A.-Wolfen, **Die Anwendung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis zur Entsalzung von Wässern** (Angew. Chem. **52**, 679, 1939.)

Die silikathaltigen Austauscher (Zeolithe) bedürfen zu ihrer Regenerierung eines schwach sauren Elektrolyten. Sie können deshalb nicht zur Bikarbonatzersetzung verwendet werden; diese gelingt vielmehr nur mit den Austauschern auf Kunstharzbasis („Wofatit"). Die Bikarbonatzersetzung, die eine Teilentsalzung darstellt, durch $H^{\cdot}$-Austauscher ist wichtig für Speisewasser von Hochdruckkesseln und für Wässer, die in der Wollfärberei verwandt werden. — Zweckmäßig leitet man einen Teilstrom des Wassers über $H^{\cdot}$-Wofatit und einen über $Na^{\cdot}$-Wofatit, reguliert und kontrolliert das resultierende Mischwasser. Man kann auch, wenn erforderlich, einen Neutralaustauscher als Pufferfilter nachschalten. — Bei der Vollentsalzung arbeitet man in zwei Stufen:

1. $CaSO_4 + H^{\cdot}$-Austauscher $\rightarrow H_2SO_4 + Ca^{\cdot\cdot}$-Austauscher,
   $NaCl + H^{\cdot}$-Austauscher $\rightarrow HCl + Na^{\cdot}$-Austauscher,
   Regeneration mit HCl;
2. $H_2SO_4 + OH'$-Austauscher $\rightarrow 2\,H_2O + SO_4''$-Austauscher,
   $HCl + OH'$-Austauscher $\rightarrow H_2O + Cl'$-Austauscher,
   Regeneration mit NaOH oder Na_2CO_3.

Eine völlige Entsalzung gelingt nur, insoweit die „Anionen dem zweiten Filter in Form der freien Säure zugeführt werden". Der Austausch der zweiwertigen Anionen geht glatter vor sich als der der einwertigen. Die Nachschaltung eines Pufferfilters ist zum Ausgleich des nicht immer synchronen Ganges der $H^{\cdot}$- und OH'-Austauscher empfehlenswert. Für Hochdruckkessel empfiehlt sich Vorschaltung einer Entkieselungsanlage auf der Basis $Al(ONa)_3 + MgCl_2$. Auch Meerwasser und Brackwasser lassen sich nach dem neuen Verfahren behandeln. Pr.

Ueberreiter, Kurt-Berlin-Dahlem, **Über das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit „fixierter" Struktur wie Kautschuk und Kunstharze.** (Z. physik. Chem. Abt. B **45**, 361, 1940.)

Verf. rollt das Problem des Einfrierens vom Standpunkt der Flüssigkeitsforschung auf: Jede Flüssigkeit besitzt Struktur, d. h. ihre Teilchen ordnen sich abhängig von Gestalt und Kräfteverteilung gegeneinander. Diese Struktur hat eine gewisse Relaxationszeit, die oberhalb des Schmelzpunktes 10^{-12}—10^{-10} sec, weiter unterhalb desselben aber Tage, Wochen usw. betragen kann. Bei der Abkühlung der Flüssigkeit wird daher ein Gebiet durchschritten, in welchem die Abkühlungsgeschwindigkeit die Relaxationszeit der Struktur zu überflügeln beginnt. Als Folge dessen treten Einfriererscheinungen auf, und in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit werden verschieden hohe Entropiebeträge eingefroren, es treten Nachwirkungserscheinungen auf, deren Abklingen infolge der hohen Relaxationszeit lange Zeit erfordert. Bei konstanter Abkühlungsgeschwindigkeit lassen sich die Einfriertemperaturen verschiedener Flüssigkeiten miteinander vergleichen, sie werden am einfachsten aus Volumen/Temperaturkurven entnommen, das Einfriergebiet wird durch eine Richtungsänderung (sprunghafte Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten) gekennzeichnet. Nicht nur normale Flüssigkeiten zeigen diese Einfriererscheinungen, sondern auch hochpolymere Stoffe, wie Kunstharz und Kautschuk. Nur auf Grund des Auftretens eines Knickes auf der Volumen/Temperaturkurve die Hochpolymeren als „Gläser" zu bezeichnen, hält Verf. für unzulänglich, da die besonderen Eigenschaften dieser Stoffe hierdurch nicht getroffen werden.

Verf. prägt den Ausdruck „Flüssigkeit mit fixierter Struktur". Er versteht darunter einen hochpolymerisierten oder kondensierten Kunststoff. An Hand eines Schemas wird der Begriff erläutert: In einer normalen Flüssigkeit sind die Einzelteile frei beweglich, in einer polymerisierten oder kondensierten dagegen zu langen Ketten (oder Netzen usw.) verbunden. Durch diese Verknüpfung miteinander wird die Beweglichkeit der Mikrobestandteile, d. h. der Kettenglieder, um einen bestimmten Betrag herabgesetzt, demgemäß steigt die Einfriertemperatur zu höheren Graden an. Sie wird nach Ausbildung einer großen Kettenlänge konstant, da jetzt das Einfrieren nur noch von der Beweglichkeit der Kettenglieder gegeneinander abhängt. Experimentell wird dieser Befund durch das sprunghafte Ansteigen der Einfriertemperatur mit steigender Kettenlänge bestätigt (Polystyrole, Polyisobutylene).

Eine weitere Prüfung dieser Theorie nimmt Verf. durch Vernetzungsreaktionen vor. Er schließt: Wenn das Einfrieren hochpolymerer Flüssigkeiten von der Beweglichkeit der Mikroelemente abhängt, dann muß eine weitere Blockierung dieser Beweglichkeit durch Brückenbildungen ein Heraufsteigen der Einfriertemperaturen hervorrufen. Die experimentelle Prüfung am sehr sauber definierten System Styrol-p-Divinylbenzol bringt die Bestätigung dieser Folgerung. Auch Kautschukvulkanisate steigenden Schwefelgehaltes bringen mit zunehmender Anzahl von Brücken eine erschwerte Gliederbeweglichkeit und damit Heraufsetzung der Einfriertemperaturen.

Durch Polymerisation oder Kondensation wird also der ursprünglichen Struktur der Teilchen eine neue Makrostruktur aufgeprägt, welche der Sitz aller besonderen Eigenschaften dieser Stoffe ist. Das Einfrieren hängt von der Beweglichkeit der Mikroelemente dieser Makrostruktur ab.

Kautschuk ist eine Substanz mit extrem hoher Beweglichkeit der Mikrostrukturelemente, dem entsprechend liegt seine Einfriertemperatur sehr tief zwischen —60 und —70 °C. Kautschukähnliche Stoffe, wie Polyisobutylen usw., haben in völliger Analogie gleich tiefe Einfriertemperaturen. Eigenreferat.

Bücherbesprechungen.

Chemie und Technologie der Kunststoffe, herausgegeben von R. Houwink, Eindhoven. 625 Seiten mit 273 Figuren und 95 Tabellen. (Leipzig 1939, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 40.40; geb. RM 42.40.

Inhaltsverzeichnis: W. Kern-Freiburg, Die organische Chemie der Kunststoffe; G. V. Schulz-Freiburg, Reaktionskinetik der Polymerisations- und Polykondensationsvorgänge; F. Horst Müller-Berlin-Siemensstadt, Physik und Kolloidstruktur; P.O. Schupp, Berlin-Siemensstadt, Elektrophysik der Kunststoffe; H. Stäger-Zürich, Kunststoffe auf Grundlage von Phenolen und ihren Derivaten; G. Widmer und K. Frey-Basel, Kunststoffe auf der Grundlage von Karbamiden; J. Rinse, Overveen, Holland, Kunststoffe auf der Grundlage von Karbonsäuren; E. Trommsdorff-Darmstadt, Kunststoffe aus Polymerisaten von Äthylenderivaten; J. Craik-Ardeer, Schottland, Kunststoffe auf Grundlage von Zellulose; E. Haller-Berlin, Kunststoffe auf Grundlage von Kasein und anderen Proteinen; E. Konrad-Leverkusen, Synthetischer Kautschuk; A. V. Blom-Zürich, Verschiedene veredelte Naturprodukte; derselbe, Prüfung von Filmen und Folien; W. Zebrowski-Berlin-Siemensstadt, Nichtelektrische Prüfung der Kunststoffe; P. O. Schupp, Elektrische Prüfung; R. Houwink-Amsterdam, Tabellarische Zusammenstellung physikalischer Daten und Typisierung.

Das vorliegende Sammelwerk, eins der umfangreichsten auf diesem, heute auch literarisch reichlich bearbeitetem Gebiet, fällt auf zunächst durch die weitgehende Internationalität seiner Mitarbeiter, sodann durch die Tatsache, daß ein großer Teil dieser Mitarbeiter — freilich nicht ausnahmslos alle — jüngere Fachgenossen sind. Ersteres ist von vornherein interessant, und letzteres nicht nur neuartig, sondern auch durchaus sympathisch. Man braucht ja nicht gleich soweit zu gehen, um zu bekennen: „Habt Ehrfurcht vor der Jugend und Nachsicht mit dem Alter." Auch kann man es als eine jugendliche Übertreibung mit einem Lächeln quittieren, wenn der durch ausgezeichnete eigene Arbeiten bekannte Herausgeber im Vorwort seine Mitarbeiter anscheinend sämtlich als Fachleute apostrophiert, „die selbst an der Entwicklung der Probleme führend tätig gewesen sind". Aber die Mehrzahl von uns älteren Fachgenossen wird sicherlich einer Gemeinschaftsarbeit vorwiegend jüngerer Fachgenossen von vornherein freundlich und aufnahmebereit gegenüberstehen, in der Erwartung, durch Originalität und Frische der Auffassung die anderen Werte ersetzt zu sehen, die man unter dem Begriff der Erfahrung zusammenzufassen pflegt.

Es gibt freilich auch Situationen, in denen ein junger Forscher durch äußere Umstände nicht in die Lage kommt, seine Originalität zum Ausdruck zu bringen. Das gilt gleich für das erste Kapitel des Buches. Der Verfasser W. Kern hat eigene, sehr interessante Arbeiten über eukolloide=makromolekulare synthetische Stoffe in wässeriger Lösung veröffentlicht, von denen in vorliegendem Kapitel kaum die Rede ist. Der Verfasser ist aber auch Schüler und langjähriger Assistent von H. Staudinger. Er ist ein zu guter Schüler. Denn das vorliegende Kapitel ist ganz bestimmt nicht ein objektiver Abriß des gesamten Standes der organischen Chemie der Kunststoffe, sondern nur eine nochmalige Zusammenfassung der schon so vielfach publizierten Ansichten von Staudinger über dieses Gebiet. Die Arbeiten früherer, aber auch zeitgenössischer Autoren auf demselben Gebiet werden nicht oder nur ungenügend berücksichtigt oder mit wenigen Worten abgelehnt; bei Diskussionen wird nur die eine Seite zitiert usw. Was soll man sagen z. B. zu einer Erledigung der zahlreichen wohlbegründeten Einwände gegenüber dem sogenannten „Staudinger'schen Viskositätsgesetz" mit folgenden Worten: „Experimentelle Untersuchungen, die der Viskositätsbeziehung zu widersprechen schienen, konnten mit derselben in Einklang gebracht werden" (S. 66). Oder zu Sätzen wie: „Für Lösungen von linearen Makromolekülen gilt also in bezug auf ihre Dicke das Einstein'sche Viskositätsgesetz, in bezug auf ihre Länge aber die Staudinger'sche Viskositätsbeziehung" (S. 67). Oder aber zu folgenden Sätzen: „Solche (synthetischen) Gemische bezeichnet man als „polymolekular" [Als Autor dieses Begriffes und der folgenden Betrachtungen wird G. V. Schulz angeführt. Wo. O.], die Erscheinung selbst als „Polymolekularität". Polymolekularität ist eine Stoffeigenschaft und kein Zustand. Man muß zwischen Polymolekularität und Polydispersität unterscheiden. Ein polymolekularer Stoff in fester Form ist nicht polydispers. Das Lösen eines polymolekularen Stoffes in einem Lösungsmittel ist ein Dispergieren im selben Sinne wie das Lösen eines einheitlichen niedermolekularen Stoffes. Suspensionen polymolekularer Stoffe, z. B. natürliche oder künstliche Latizes, sind gleichzeitig polymolekular und polydispers; ein polymolekularer Stoff befindet sich in einem polydispersen Zustand. Ein molekular-einheitlicher, makromolekularer Stoff kann zu einer polydispersen Suspension gelöst werden, ist aber nicht polymolekular usw." (S. 11). Wer von den Lesern von diesen Sätzen nicht befriedigt sein sollte, sondern sich über die wirkliche und einfache Beziehung zwischen „polydispers" und „polymolekular" orientieren möchte, vergleiche Kolloid-Z. **82**, 226 (1938). Der Berichterstatter verzichtet auf die Besprechung zahlreicher ähnlicher und anderer Einwände. Es tut ihm leid, dieses wichtige Anfangskapitel ablehnen zu müssen unter ausdrücklicher Hervorhebung seiner Auffassung, daß es sich hier nicht um eine originale Arbeit des Forschers W. Kern, sondern um eine solche des Schülers von H. Staudinger handelt.

Über die Reaktionskinetik von G. V. Schulz hat sich der Berichterstatter schon vor kurzem ausführlicher geäußert, so daß hierauf verwiesen sei: Kolloid-Z. **90**, 370 (1940). Hinzugefügt sei höchstens, daß vor einigen Wochen ein Fachgenosse aus der Industrie der Kunststoffe — ebenfalls ein jüngerer Fachgenosse — den Unterzeichneten vorsichtig, ja fast bekümmert, fragte, warum die Polymerisationsprozesse, die er in technischem Maßstabe zu überwachen hatte, so anders verliefen, als sie nach der Schulz'schen Reaktionskinetik verlaufen sollten.

Das dritte Kapitel von F. H. Müller ist ebenfalls von einem jüngeren Fachgenossen geschrieben, diesmal von einem Schüler von P. Debye. Hier findet man nun in der Tat eine ganze Reihe von jenen Vorzügen, die man als kennzeichnend für den jungen Forscher ansieht, im besonderen Frische und Unabhängigkeit des Denkens. So stehen schon auf der ersten Seite des Artikels folgende Sätze: „Man sollte meinen, die physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe können nur im engsten Zusammenhang mit dem chemischen Aufbau betrachtet werden. Es gibt jedoch viele

Eigenschaften, die charakteristisch für hochmolekulare Substanzen sind, und deren Erklärung ziemlich unabhängig von der speziellen chemischen Natur ist und nur mit der (physikalischen, Wo. O.) Struktur zusammenhängt" (Sperrdruck wie im Original). In der Tat wird der Physiker bzw. der Elektriker ohne weiteres sogar Glimmer, Marmor, Kautschuk, Schellack usw. zusammenstellen und als gute Dielektrika zusammen betrachten können, während für denjenigen Forscher, der die Welt nur vom Staudinger'schen Standpunkt eines 110prozentigen Chemikers betrachtet, eine solche Zusammenstellung von chemisch völlig heterogenen Stoffen sinnlos erscheint. In der Tat hat H. Staudinger den Unterzeichneten z. B. verspottet dafür, daß er gelegentlich Kautschuksole als „Emulsoide" bezeichnet hat, verspottet offenbar darum, weil H. Staudinger eine andere als organisch-chemische Kennzeichnung solcher Systeme inhaltlos erscheint. Dabei ist die Kennzeichnung eines Kautschuksols als ein Emulsoid nicht weniger sinnvoll — man vergleiche die Wiedergeburt des Emulsoidbegriffes z. B. bei P. Koets und H. R. Kruyt, Kolloid-Z. **82**, 315 (1938) — als die Kennzeichnung etwa der Pikrinsäure als starker Elektrolyt. F. H. Müller selbst weist als Beispiel für seine durchaus richtige Auffassung auf die Erscheinung des hochelastischen Verhaltens hin, das bekanntlich von den chemisch verschiedenartigsten Stoffen einschließlich von Elementen wie S gezeigt werden kann. Auf S. 120 macht der Verfasser darauf aufmerksam, daß die Inflation des Molekülbegriffes im chemischen Sinne dazu führt, „daß jeweils das ganze (und beliebig große, Wo. O.) Stück Kunststoff ein einziges riesengroßes Makromolekül darstellt". Er versucht durch die Unterscheidung „kolloide" und „kolloidale" Strukturen dieser Denkschwierigkeit gerecht zu werden, was dem Unterzeichneten allerdings nicht als Lösung dieses ebenfalls wieder von Staudinger aufgestellten Scheinproblems erscheint. Der Begriff des Moleküls erschöpft sich nur bei Staudinger im Vorhandensein chemischer Bindungskräfte, und nur im Sinne von Staudinger gibt es Moleküle von beliebigem Molekulargewicht, die man wie etwa ein Stück Diamant in die Hand nehmen oder auch schleifen oder mit dem Hammer zerschlagen kann. Wir anderen sprechen von „Hauptvalenzketten, -netzen, -gittern usw." oder auch überhaupt von „Hauptvalenz-Strukturen", und sehen „Moleküle" nur als Sonderfälle dieser Hauptvalenz-Strukturen an. Das Kapitel enthält im übrigen eine Darstellung zunächst der Elemente des geometrischen Aufbaues von Molekülen, sodann eine solche über Größe und Art der Kräfte, welche Moleküle bzw. auch einzelne Teile aufeinander ausüben können, beides diskutiert zunächst an einfacheren, kleinen Molekülen. Es werden dann die drei stereometrischen Aufbaumöglichkeiten zu fibrillaren, laminaren und korpuskularen Strukturen besprochen, wobei übrigens voranstehende Namen vom Berichterstatter eingeführt wurden und vielleicht in der nächsten Auflage auch in Tabelle 20 (S. 133) an Stelle der dort verwendeten benutzt werden könnten. Bei weiterer Erörterung der fibrillaren Moleküle wird die Staudinger'sche Auffassung, diese Gebilde seien starre Stäbchen, natürlich abgelehnt. Bei Besprechung der korpuskularen (oder „kugelförmigen") Strukturelemente wird das Problem der Härtung erörtert. Es folgt dann ein guter Überblick über die Röntgen-Methoden zur Strukturerforschung, wobei auch die Röntgenoskopie flüssiger Systeme nicht vergessen wird. Die so erschlossenen Strukturen von Zellulose, Eiweißkörpern usw. werden kurz aber objektiv besprochen. Bei der Besprechung der sog. Kristallisation des Kautschuks beim Dehnen spricht der Verfasser vorsichtig von einer „Parallelisierung von Kettenmolekülen" und von einem „Einspringen der Ketten in bestimmte Gleichgewichtslagen von einer gewissen Ausrichtung ab" (S. 145). Der auch noch heute vom Berichterstatter vertretenen Auffassung, daß es sich hier ganz und gar nicht um eine Kristallisation im Sinne des Erscheinens einer neuen Phase handelt, ist diese vorsichtige Darstellung durchaus willkommen. Bei späterer Gelegenheit (S. 152ff.), bei der die Untersuchungen von P. Thiessen und W. Wittstadt besprochen werden, die bekanntlich streng auf dem Standpunkt der klassischen, vom Berichterstatter nicht geteilten Kristallisations-Auffassung stehen, spricht der Verfasser allerdings im Anschluß an die genannten Autoren von einem „Gleichgewicht zwischen kristallinem und amorphem Anteil". Erfreulich frisch und ehrlich ist die Feststellung: „Die bisherige Ausbeute der Röntgenanalyse an Kunstharzen hat nicht sehr viel gebracht" (S. 145). Es folgt dann ein optisches Kapitel (Brechung, Doppelbrechung usw.), sodann ein solches über elektrische Methoden zur Strukturuntersuchung. Hier ist zu S. 155 zu bemerken, daß der Gedanke der innermolekularen oder „Mikro-Brown'schen Bewegungen" nicht von W. Kuhn herrührt, wie oft zu lesen ist, sondern von W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931). Das nächste besonders umfangreiche Kapitel gibt eine Zusammenfassung der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kunststoffe, also auch technisch besonders wichtiger Variablen. Hier werden auch die bekannten Arbeiten R. Houwink's vielfach — und mit Recht — herangezogen, ferner die nicht immer leicht verständlichen, aber unzweifelhaft grundlegenden Arbeiten von E. Wöhlisch, W. Kuhn, K. H. Meyer u. a. Es ist dies eine ausgezeichnete Zusammenfassung dieser im guten Sinne des Wortes „modernen" Forschungen. In einem letzten Kapitel werden u. a. Gasdurchlässigkeit, Wasseraufnahme (Quellung) und Wärmeleitfähigkeit kurz besprochen. In summa ein interessant geschriebenes, inhaltreiches Kapitel.

Der folgende Abschnitt von P. O. Schupp bringt einen Überblick über die Elektrophysik der Kunststoffe in klarer, auch in bezug auf die Form über dem Durchschnitt stehender Darstellungsweise. Freilich muß der Berichterstatter auch hier den Vorwurf einer gewissen Einseitigkeit erheben. Der Artikel behandelt das Gebiet nicht nur vorwiegend, sondern praktisch ausschließlich vom Standpunkt der Langevin-Debye'schen Molekular-Theorie der Dielektrika, und zwar auch nur angewandt auf polare Molekeln mit Ausschluß von Ionen. Nun wird niemand, gewiß auch nicht der Berichterstatter, an der Wichtigkeit dieser „modernen" Theorie überhaupt zweifeln. Wohl aber bezweifelt der Unterzeichnete, daß diese molekularphysikalische Theorie auch nur annähernd ausreicht, die zahlreichen Erscheinungen verständlich zu machen, die bei den realen, d. h. technisch gebrauchten Isolatoren auftreten. Gegenüber dieser molekularphysikalischen Theorie steht bekanntlich die ältere, auf K. W. Wagner's klassische Arbeiten zurückgehende „Mischkörper-Theorie" der realen Dielektrika, über die der Leser eine leicht verständliche phänomenologische Zusammenfassung vorfindet z. B. in Kolloid-Beih. **32**, 39ff. (1930). Diese Mischkörper-

Theorie, die allgemein von dem dispersen Bau der realen und insbesondere technischen Dielektrika ausgeht, die also in inneren übermolekularen Diskontinuitäten einen für das tatsächliche experimentelle Verhalten grundlegenden Faktor sieht, ist in neuerer Zeit u. a. weiter entwickelt worden besonders durch P. Böning, Elektrische Isolierstoffe usw. (Braunschweig 1938, Verlag Vieweg), ferner von verschiedenen amerikanischen und englischen Forschern. In vorliegender Übersicht wird auf diese „Mischkörper-Theorie" und auf die Aufklärung, die sie in so zahlreichen praktischen Fällen gebracht hat (man denke z. B. an das Evershed-Phänomen, seine Deutung und Heranziehung von K. W. Wagner zur Erklärung des merkwürdigen Verhaltens feuchter fibrillarer Isoliermassen usw.) fast nur in ablehnenden Bemerkungen und in Fußnoten verwiesen. Dieser Standpunkt ist mindestens so lange verfehlt, als die vom Verfasser vertretene molekularphysikalische Theorie nicht wesentlich mehr leistet als die „Mischkörper-Theorie". Dieser Vergleich ist aber schon darum nicht möglich, weil die Anwendung der molekularphysikalischen Theorie auf technische Dielektrika heute noch lange nicht im Einzelnen durchgeführt worden ist. Gewiß ist z. B. die konsequente Heranziehung der Frequenzabhängigkeit des Verlustwinkels ein beachtlicher Fortschritt über die bisher meist geübte Charakteristik bei einer willkürlichen Frequenz, und gewiß vermögen solche Frequenzfunktionen in manchen Fällen das Verhalten von molekulardispersen Gemischen verständlich zu machen. Wie liegt der Fall aber, wenn es sich nicht um molekular-, sondern um kolloid- und grobdisperse Systeme handelt, die es zweifellos in Fülle unter technischen Dielektrizis gibt? Bekanntlich spielt die Relaxationszeit und „irgendein Gleichgewichtszustand der einzelnen polaren Moleküle mit ihrer Umgebung, der sich der Orientierung widersetzt — — man hat diesen Einfluß innere Reibung genannt" (S. 190) — eine große Rolle in der Debye'schen Theorie, und der Verfasser zeigt unter Einführung der Viskosität auf S. 203 bei Besprechung des Verhaltens von „Gemischen", wie bei Betrachtung eines größeren Frequenzintervalles Zusatz von unpolaren Stoffen eine Vergrößerung des Verlustwinkels bei einer ausgewählten Frequenz verursachen kann und umgekehrt. Er geht dabei aus von der Tatsache, daß durch solche „Mischung" die Viskosität geändert wird, und nimmt in dem näher behandelten theoretischen Falle an, daß die Viskosität des Gemisches zwischen den Viskositäten der Einzelkomponenten liegt. Nun gibt es aber molekulare, ganz besonders aber kolloiddisperse Gemische, in denen die Viskosität der Mischung z. B. weit höher ist als die der Einzelkomponenten. Man denke daran, daß aus Luft und einer verdünnten wässerigen Lösung von Farbstoffen oder auch Amylalkohol reversible Schäume entstehen können von unvergleichlich höherer Viskosität als die der Komponenten. Oder man denke an die maximale Viskosität von Flüssigkeitsgemischen im kritischen Gebiet, an die Entstehung „plastischer" Emulsionen aus flüssigen Komponenten wie etwa bei den „Tovote-Fetten" usw. Ist der Verf. wirklich der Meinung, daß die Makroviskosität dieser übermolekularen dispersen Systeme verantwortlich ist für die Verschiebung der Frequenzfunktion des Verlustwinkels, also für den Widerstand, welchen die Moleküle in diesen Systemen ihrer elektrischen Orientierung entgegensetzen? Meint der Verfasser wirklich, daß die Moleküle eines formbeständigen Schaumes oder einer „plastischen" Emulsion wegen der großen Viskosität des gesamten Systems schwieriger elektrisch zu orientieren sind als in den massiven flüssigen und gasförmigen Komponenten, aus deren Zerteilung ineinander Schaum und Emulsion entstanden sind? Es findet sich kein Wort über diesen fundamentalen Unterschied zwischen Mikro- und Makroviskosität, der vielleicht im molekulardispersen Gebiet verschwindet, ganz bestimmt aber nicht im kolloid- und grobdispersen Gebiete. Aber auch in bezug auf die Allgemeinheit des theoretischen Ansatzes kann der Berichterstatter der molekularphysikalischen Theorie nicht den Vorrang zuerkennen. In der Mischkörper-Theorie, die sich auf Systeme jeden Dispersitätsgrades erstreckt, sind molekulardisperse Systeme nur der eine Grenzfall, grobdisperse Systeme, ja makroskopische Oberflächen der andere. Es ist ein grundsätzlicher, freilich noch weit verbreiteter Irrtum, anzunehmen, daß Erscheinungen dann am klarsten verständlich werden, wenn man sie in ihre kleinsten Strukturelemente auflöst, theoretisch wie experimentell. Um hier dem Physiker gegenüber einen anderen Physiker anzuführen: „Die neuere Physik ... hat uns gelehrt, daß man dem Wesen eines Gebildes nicht auf die Spur kommt, wenn man es immer weiter in seine Bestandteile zerlegt und dann jeden Bestandteil einzeln studiert, da bei einem solchen Verfahren oft wesentliche Eigenschaften des Gebildes verlorengehen. Man muß vielmehr stets auch das Ganze betrachten und auf den Zusammenhang der einzelnen Teile achten. Stets ist das Ganze noch etwas anderes als die Summe der einzelnen Teile" (M. Planck, Die Physik im Kampf um die Weltanschauung, Vortrag 6. März 1935, 2. Aufl., S. 28).

Auf S. 199 steht, daß „sich auf Grund der von K. W. Wagner angegebenen Form die Meinung herausgearbeitet hat, daß ein Dielektrikum einen um so größeren Verlustwinkel habe, je inhomogener es sei". Was bedeutet der Komparativ von inhomogen? Bei der generellen Beschränkung auf die Erscheinungsgebiete, die man von der molekularphysikalischen Theorie der Dielektrika aus gut behandeln kann, ist es auch verständlich, wenn das wichtige Kapitel „Oberflächeneffekte" nur eine knappe Seite beträgt. Auch das Kapitel „Grenzflächenpolarisation" ist noch nicht eine Seite lang, so hübsch hier die Abhängigkeit des induzierten Moments von Kugel-, Stäbchen- und Blättchenform vorgetragen wird. — Zusammenfassend möchte der Berichterstatter den Artikel von Schupp als eine ausgezeichnete Darstellung der neueren molekularphysikalischen Theorie der Dielektrika bezeichnen, indessen nicht als eine unbefangene, dem ganzen Stande unserer Kenntnis entsprechende Darstellung. Die anderen Ansätze und Möglichkeiten zum Verständnis namentlich der technischen Erscheinungen werden nicht genügend zur Kenntnis des Lesers gebracht, und die gegebene Theorie trägt dem Vorhandensein und der technischen Wichtigkeit übermolekularer Diskontinuitäten, also kolloid- und grobdisperser sowie kolloid- und grobdifformer Dielektrika, nicht Rechnung.

Mit dem fünften Kapitel des Buches beginnen die Schilderungen spezieller Teilgebiete der Kunststoffe, die nur noch kurz referiert werden sollen. Diese Kapitel sind für den Techniker von besonderem und unmittelbarem Interesse. Hier hat der Berichterstatter fast nur Lob auszusprechen. Der Schweizer H. Stäger, der die Phenolharze bearbeitet hat, ist wirklich eine Autorität für die technischen, speziell

elektrotechnischen Anwendungen dieses Werkstoffes. Ebenfalls von den Schweizer Fachgenossen G. Widmer und K. Frey stammt das Kapitel über Aminoplaste, während der Holländer J. Rinse die auf der Grundlage von Karbonsäuren aufgebauten Kunststoffe, also insbesondere die Phthalsäurepolymerisate, behandelt. Man findet in letzterem Artikel vorwiegend das angelsächsische Schrifttum berücksichtigt. Die Polystyrole, Vinyl-, Akryl- und Methakryl-Polymerisate behandelt wieder der Deutsche E. Trommsdorff. Hier gibt es u. a. interessante Angaben über Polymerisationskatalysatoren einschließlich von Lösungsmitteln, deren Mannigfaltigkeit vorläufig etwas verblüffend ist, ferner über Emulsions- und Perlpolymerisation usw. Dieses Kapitel ist ebenfalls von einem besonders Sachkundigen verfaßt. Unter Ausschluß von solchen Derivaten, die nur für die Kunstseideherstellung benutzt werden, behandelt dann der Schotte J. Craik Kunststoffe auf Grundlage der Zellulose. Auch hier spricht ein Fachgenosse mit offenkundiger technologischer Erfahrung, und auch hier erfährt der deutsche Leser besonders viel über die Arbeiten der nichtdeutschen Fachgenossen. Die Kaseinprodukte werden wieder von dem Deutschen E. Haller, einem der ersten Kenner des Gebietes, behandelt. Sehr interessant ist die Rolle der Orientierung der Strukturelemente des Kaseinpulvers bei der „Preßknetung" gegenüber der nichtorientierten „Pulverpressung", wobei eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im ersteren Falle eintritt. Der Artikel ist sehr knapp; man hätte mehr zu erfahren gewünscht z. B. über den Einfluß der verschiedenen Koagulationsverfahren des Kaseins auf seine technischen Qualitäten usw. Ebenfalls zu knapp werden manche Leser den folgenden Aufsatz von E. Konrad über synthetischen Kautschuk finden. In sehr dankenswerter Weise bringt Konrad einige geschichtliche Daten und hebt z. B. hervor (S. 349), daß die Kettenform des Kautschukmoleküls schon vor 40 Jahren von C. O. Weber, später auch von S. S. Pickels usw. vorgeschlagen wurde. Nicht richtig ist dagegen die andere geschichtliche Bemerkung, daß „als bleibende Frucht der Arbeiten F. Hofmann's (während der Kriegsjahre) die Auffindung der sog. Vulkanisationsbeschleuniger und Alterungsschutzmittel zu betrachten ist, die in der Folge für die Technik des Naturkautschukes von unschätzbarem Wert sein sollten" (S. 438). Diese Mittel — im Prinzip basische Stickstoffverbindungen — sind nicht erst während der Kriegsjahre von K. Hofmann aufgefunden worden, sondern bereits 1908 von Wo. und Wa. Ostwald, wie z. B. aus dem Aufsatz des Leverkusener Kollegen des Verfassers M. Bögemann in Angew. Chem. **51**, 113 (1938) hervorgeht. In der Tat ist gerade der während des Weltkriegs z. B. zu Akkumulatorenkästen benutzte sog. Methylkautschuk nur durch Zusätze wie z. B. von Dimethylanilin gegen vorzeitige Oxydation stabilisiert worden. Dimethylanilin ist aber ausdrücklich im DRP. 221310 vom 1. Nov. 1908 als Beispiel eines solchen Schutzmittels aufgeführt worden, und das Patent wurde schon lange vor dem Kriege den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer, Elberfeld, angeboten. Ähnlich ist zur Geschichte der Emulsionspolymerisation (S. 447) zu sagen, daß der Gedanke, die Polymerisation möglichst „unter biologischen Bedingungen ablaufen zu lassen" (S. 448) — die Reaktion im Emulsionszustand ist eine solche „biologische" Bedingung — bereits in der „Welt", z. B. in der 5. Auflage 1921, Anm. 190 (S. 234) zu finden ist.

Auf Grund umfangreicher eigener Erfahrung sind auch die folgenden zwei Artikel des Schweizers A. V. Blom über veredelte Naturprodukte und über Prüfung von Filmen und Folien geschrieben. Äußerst interessant ist auch der Abschnitt von W. Zebrowski-Berlin über nichtelektrische Prüfung von formfesten Kunststoffen. Man ist überrascht, eine wie große Mannigfaltigkeit schon rein mechanischer Prüfungen möglich und notwendig zur Kennzeichnung fester Kunststoffe ist: die quantitative Bestimmung von Biegefestigkeit, Schlagbiegefestigkeit, Kerbzähigkeit, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul, Druckfestigkeit, kalter Fluß, Härte, Spaltbarkeit, Dauerfestigkeit, ferner Wärmefestigkeit, Glutfestigkeit, lineare Wärmedehnzahl, Wärmeleitfähigkeit, Dauerwärmebeständigkeit, Feuchtigkeitsfestigkeit, Lichtalterung usw. Äußerst reizvoll ist die in Fig. 237 und 238 dargestellte „Aufblätterung" von laminardispersen Preßstoffen (Hartpapiere usw.) durch geeignete Lösungs- und Quellungsmittel für das interlaminare Dispersionsmittel. Die elektrische Prüfung der Kunststoffe wird schließlich wieder von P. O. Schupp besprochen. Auch hier finden wir wieder einen formvollendeten inhaltreichen Aufsatz, der sich allerdings mehr auf die Theorie der elektrischen Messungen als auf eine Anleitung zu ihrer praktischen Durchführung bezieht.

Der Beitrag des Herausgebers bildet den Beschluß. Er besteht nur aus einigen Tabellen, die aber eingedampftes Wissen über die Technologie der Kunststoffe darstellen, nämlich Zusammenstellungen zahlenmäßiger Angaben über die wichtigsten physikalischen und technologischen Eigenschaften von über 60 verschiedenen Kunststoffen. Hier finden sich zum ersten Male z. B. Zahlen über den Wert der Dielektrizitätskonstante der verschiedenen Kunststoffe nebeneinander gestellt, Werte, die nebenbei in der Tabelle zwischen 2,2 und 7,5 variieren; desgleichen Dichten, Brechungskoeffizienten, ferner qualitative Angaben über chemische Beständigkeit und Löslichkeit (Quellbarkeit?) usw. Diese Tabellen sind unmittelbar als der Nukleus eines künftigen Landolt-Börnstein der Kunststoffe zu bezeichnen. Sie enthalten eine Unsumme von Arbeit und sind ein ebenso origineller wie seinen anderen Arbeiten gleichwertiger Beitrag des Herausgebers.

Zusammenfassend kann der Berichterstatter besonders den speziellen, umfangreicheren Teil des Buches mit Überzeugung empfehlen. Die ersten theoretischen Kapitel fallen aber zum Teil heraus. Der Techniker, der sich über den Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis der Kunststoffe nur auf Grund der Lektüre dieser Darstellungen orientieren wollte, wird nicht nur einseitig, sondern in manchen Punkten sogar irrtümlich orientiert. Und was schließlich nochmals das Prinzip anbelangt, möglichst viel jugendliche Mitarbeiter heranzuziehen: Es gibt einen schönen Satz indischer Weisheit, der lautet: „Immer und über jeden will ich Sieger bleiben; nur von meinem Sohn und von meinem Schüler will ich besiegt werden." Mit unbedingter, vorbehaltloser Überzeugung bekennt sich auch der Berichterstatter zu diesem Satze. Indessen — rechtfertigt das vorliegende Werk wirklich schon das Heranziehen dieses inhaltschweren Satzes?

Wo. Ostwald.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juli 1940

Am 17. Juli feierte Prof. Dr. A. Lottermoser, stellvertretender Vorsitzender der Kolloid-Gesellschaft, seinen 70. Geburtstag. Der Vorsitzende überbrachte die Glückwünsche der Gesellschaft und übermittelte Prof. Lottermoser das folgende Diplom:

Die Kolloid-Gesellschaft

verleiht

Prof. Dr. Alfred Lottermoser

in Dresden

in dankbarer Würdigung seiner mehr als vierzigjährigen Arbeit für die Entwicklung und öffentliche Anerkennung der Kolloidchemie

ihre

Ehrenmitgliedschaft

Leipzig, 17. Juli 1940 *Wo. Ostwald, Vorsitzender*

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Mai-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Fortsetzung umstehend

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Tagesnachrichten

Berlin. Geh. Rat Prof. Dr. M. Planck, emerit. Ordinarius für theoretische Physik, Berlin, wurde zum Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Prof. Dr. C. Krauch, Generalbevollmächtigter des Ministerpräsidenten Reichsmarschall Hermann Göring für Sonderfragen der chemischen Erzeugung und Leiter der Abteilung „Forschung und Entwicklung" der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau, Ehrenmitglied des VDCh, ist aus dem Vorstand der I. G. Farbenindustrie A.-G. ausgeschieden, unter gleichzeitiger Ernennung zum Vorsitzenden des Aufsichtsrates als Nachfolger von Geheimrat C. Bosch.

Breslau. Die Arbeitstagung des Vereins Deutscher Chemiker in Breslau findet nicht statt, dagegen wird die Kongreß-Schau „Werkstoffe und Chemie" in der Zeit vom 30. Juli bis 4. August 1940 in Breslau abgehalten. Näheres durch die Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V. im NS.-Bund Deutscher Technik, Frankfurt a. M. Dechema-Haus, Bismarckallee 25.

Darmstadt. Doz. Dr.-Ing. habil. L. Schmitt, Direktor der Landwirtschaftl. Versuchsstation Darmstadt, wurde zum außerplanm. Professor ernannt.

Gießen. Unser Mitglied Prof. Dr. K. Schaum, emerit. Prof. für Physikalische Chemie der Universität Gießen, vollendete am 14. Juli sein 70. Lebensjahr.

Halle. Prof. Dr. L. Wolf, Ordinarius für physikalische Chemie der Universität Halle, wurde zum Mitglied der Kaiserl. Leopold.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt.

Dr. rer. nat. habil. Hans Harms wurde zum Dozenten für allgemeine und physikalische Chemie an der Universität Halle ernannt.

Jena. Dr. Alexander Bohnenkamp, Assistent des Chemischen Laboratoriums der Universität, ist als Leutnant der Luftwaffe gefallen.

Kiel. Der wissenschaftliche Assistent Dozent Dr. phil. Hans Bode wurde zum Oberassistenten am Chemischen Institut ernannt.

Königsberg. Prof. Dr. R. Schwarz, Ordinarius für Chemie an der Universität Königsberg, wurde zum Mitglied der Kaiserl. Leopoldin.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt, in Anerkennung seiner hervorragenden Forschungen auf verschiedenen Gebieten der anorganischen Chemie und insbesondere des Siliziums.

Prag. Dr. O. Steiner erhielt den Auftrag, an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag die Lebensmittelchemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Walsrode. Unser Mitglied, die Pulverfabrik Wolff & Co., Komm.-Gesellschaft auf Aktien, Walsrode, kann in diesem Jahre auf ein 125jähriges Bestehen zurückblicken.

Soeben erschien:

Elektrochemisches Praktikum

Von

Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**

ord. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, Dresden, i. R.

Mit einem Begleitwort von

Dr. Dr.-Ing. e. h. **Fritz Foerster** †

Geheimer Hofrat, ord. Professor und Direktor des Anorganisch-chemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule, Dresden

5., veränderte Auflage

XVI, 276 Seiten, mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. (1940)
Preis in Leinen gebunden RM 10.—

Dieses bewährte und wohldurchdachte System elektrochemischer Übungen gibt eine Einführung in die Grundanschauungen der neueren physikalischen Chemie und Elektrochemie und zeigt zugleich mit Hilfe von Laboratoriumsaufgaben die Wege zur Anwendung dieser Kenntnisse und zum Experimentieren auf dem Gebiet der Elektrochemie.
Die 5. Auflage ist auf den derzeitigen Stand wissenschaftlicher Forschung und Erkenntnis gebracht und wird allen Ansprüchen, die an ein zeitgemäßes Praktikum zu stellen sind, gerecht. Mit großem pädagogischen Geschick, das schon die früheren Auflagen auszeichnete, hat der Verfasser die einzelnen Abschnitte und Übungsaufgaben umgearbeitet, neugeschrieben, ergänzt und hierbei die stets als besonders instruktiv hervorgehobenen Abbildungen und Schaltskizzen zum erheblichen Teil verbessert und durch neue ersetzt.
In dem „Elektrochemischen Praktikum" von E. Müller wird die bewährte alte Lehrmethode bewahrt, wie sie in Dresden im Elektrochemischen Institut von Fritz Foerster begründet und jahrzehntelang gepflegt wurde.
In der vorliegenden Neubearbeitung wird dieses Praktikum wie bisher seinen Platz in den chemischen, physikalischen oder physiko-chemischen Instituten und Laboratorien behaupten.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Diesem Heft liegen Prospekte folgender Firmen bei: Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf, über „Lichtelektrisches Kolorimeter"; — Gebrüder Haake, Medingen, über „Höppler Konsistometer"; — Silica Gel Ges., Berlin-Charlottenburg, über „Silica-Gel mit Farb-Indikator"; — Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach, über „Vakuum-Umlaufverdampfer".

Als im Jahre 1895 die Chemische Fabrik von Heyden das Präparat Collargol in den Handel brachte, begründete sie damit eine neue Arzneimittelrichtung von größter praktischer und theoretischer Bedeutung. Kolloidchemische Forschung pharmazeutischer und technischer Richtung ist seit der Einführung des Collargol ein von der Chemischen Fabrik von Heyden gepflegtes Arbeitsgebiet geblieben. Diese Arbeiten haben auf pharmazeutischem Gebiet ihren Niederschlag in zahlreichen für viele Indikationen brauchbaren Spezial-Präparaten „Heyden" gefunden.

Reagenzien
Feinchemikalien und
wissenschaftliche Präparate

liefert seit 75 Jahren in größter Reinheit

Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H., Chemische Fabrik, Görlitz

Telegramm-Adresse: Schuchardt Görlitz

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen,
Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen usw.

Verlangen Sie Liste 21 PZ 12

Dr. Steeg & Reuter GmbH · Bad Homburg v d H.

Geräte für
Ultraschall
Piezo-Elektrizität
Elektro-Akustik
Meß-Optik
Kristall-Optik

z. B. auch
Refraktometer zur Erkennung fester und flüssiger Stoffe durch Messung ihrer Lichtbrechung

30

Gebrüder Haake, Medingen bei Dresden

Emil Passburg und Berthold Block
PB 80

Gesellschaft m. b. H.

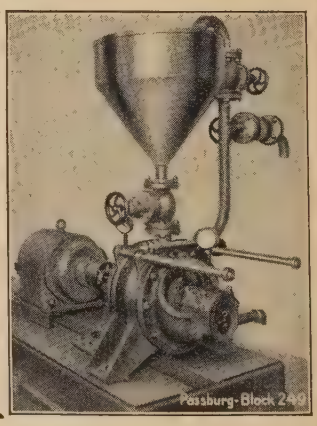
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

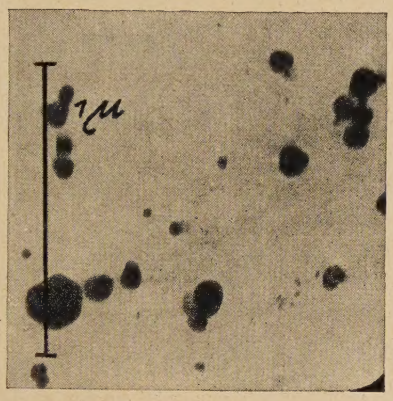
Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



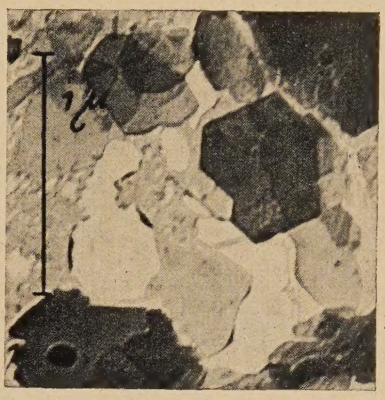
SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

nach Ruska und v. Borries

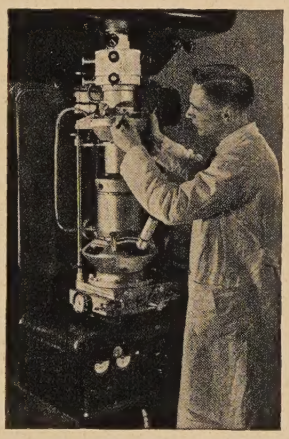


Kolloides Silber



Zettlitzer Kaolin

Zigarrenrauch



Chromoxyd

Für mikroskopische Untersuchungen, die in das Gebiet der bisher „ultravisiblen" Strukturen fortgesetzt werden sollen, steht heute das Übermikroskop zur Verfügung. Es dient als

FORSCHUNGS-INSTRUMENT

für die Kolloidchemie, Silikatforschung, Farbstoffuntersuchung, Technik der Staube und Rauche und für die Faserstoffkunde; in der Biologie zur Strukturforschung, Hämatologie, Bakteriologie und Virusforschung · Seine Vorzüge: Auflösungsvermögen 5 bis 10 mµ · Helle Schirmbilder bei 4000- bis 40000facher Vergrößerung · Exposition der Platte 1 Sekunde Strahlspannung bis zu 85 kV, daher gute Objektdurchdringung · Wechsel des Objekts und der Platte je 1 Minute · Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereoaufnahmen · Bequeme Bedienung des Gerätes im Sitzen

LTE 005

SIEMENS & HALSKE AG · WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Dielkometer

Meßgerät für dielektrische Untersuchungen bei Hochfrequenz
Meßzellen für die verschiedenartigsten Stoffe und Zwecke
Eichsubstanzen höchster Reinheit mit bestimmten DK-Werten

Verlangen Sie Prospekte und Literatur

Haardt & Co. A.-G., Düsseldorf
Reichsstr. 37/39

Unverbindliche Vorführung in unserem
Dielkometer-Laboratorium
Berlin-Südende, Mariendorfer Str. 29

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Registrier- und Diagrammpapiere

in Rollen-, Streifen- und Scheibenform

EMIL HOLTZMANN · SPEYER/RHEIN

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKÜNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Soeben erschien:

Physiologisches Praktikum

Teil I:

Physiologisch-Chemisches Praktikum

Von

Geh.Med.-Rat Prof. Dr. E. Abderhalden

Direktor des Physiolog. Universitäts-Institutes Halle a. S.

4., völlig neu bearbeitete Auflage

VIII, 88 Seiten, 70 Abb. (1940). Kart. RM 3.—

Das „Physiol.-Chem. Praktikum" vermittelt die Kenntnis aller grundlegenden Verfahren, die ohne größeren Zeitaufwand und ohne spezielleres Wissen durchgeführt werden können, auf denen aber ohne weiteres aufgebaut werden kann, wenn sich die Notwendigkeit ergibt, neue Verfahren anzuwenden. Entstanden aus langjährigen Erfahrungen des Hochschulunterrichtes, setzt dieser Arbeitsplan den Studierenden in die Lage, die wichtigsten anorganischen und organischen Verbindungen selbständig zu erkennen, Gemische zu trennen sowie quantitative Bestimmungen mit großer Genauigkeit durchzuführen. Ferner werden präparative Arbeiten mit dem Ziel ausgeführt, tieferen Einblick in chemisches Arbeiten und die dabei anzuwendende Apparatur zu vermitteln.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G.E.Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1940 **„SCIENTIA"** 34 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese

Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Schriftleiter: **G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini**
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.: sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der* «Scientia» in Mailand *ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

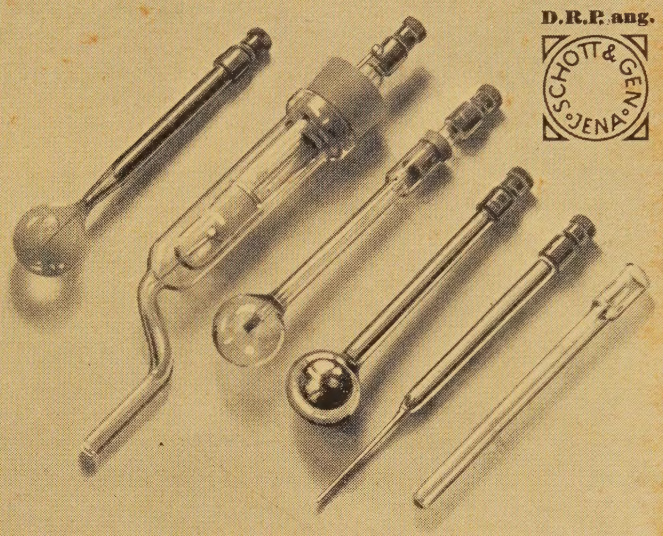
Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 23 Mailand (Italien)

Jenaer Glaselektroden

für p_H-Messung und potentiometrische Titration

in hochohmiger Ausführung zur Verwendung mit Röhrenvoltmetern oder Spiegelgalvanometern

in niederohmiger Ausführung aus hochleitendem Jenaer Sonderglas zur Verwendung mit normalen Kompensationsgeräten

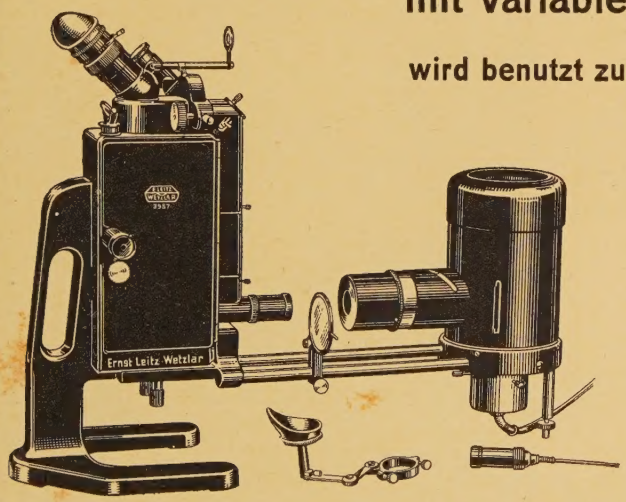


JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Zur Kongreß-Schau „Werkstoffe und Chemie" Breslau, Halle III, Stand 111–118

Leitz LEIFO-Photometer

mit variabler Schichtdicke

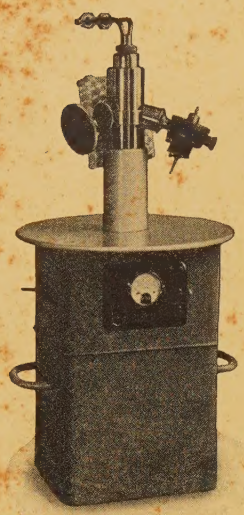


wird benutzt zu:

1. Extinktionsmessungen
2. Konzentrationsbestimmungen in der Kolorimetrie und Nephelometrie
3. p_H-Messungen
4. Glanzmessungen an Papier und ähnlichen Objekten
5. Messungen der Lichtdurchlässigkeit an festen Körpern
6. Schwärzungsmessungen an photographischen Schichten
7. Dreifarbenanalyse an festen und flüssigen Objekten in Aufsicht und Durchsicht

Verlangen Sie unsere Druckschriften

ERNST LEITZ, WETZLAR



Debyeflex

Röntgen-Apparat

für Feinstruktur-Untersuchungen

Aufnahmegeräte

der verschiedensten Art
für Laue, Debye-Scherrer und
Rückstrahlaufnahmen

Fordern Sie Literatur und Angebote über unsere Apparate und Geräte

RICH. SEIFERT & CO., HAMBURG 13

Lichtelektrisches Kolorimeter

Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 850888